# Zur Kenntnis der Reaktionen ungesättigter Ketone.

---

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät
der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Straßburg i. Elsaß

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

**Hugo Blankenhorn**
aus Müllheim (Baden).

**Borna-Leipzig**
Buchdruckerei Robert Noske
1913.

Herrn Prof. Dr. Fritz Straus, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus; zugleich danke ich Herrn Prof. Dr. Johannes Thiele bestens für das mir stets entgegengebrachte Interesse.

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548024_0101

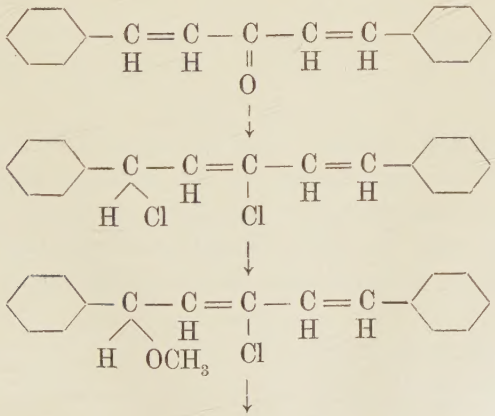
Vor einiger Zeit ist von Straus eine Reaktionsfolge beschrieben worden, die zu Acetalen ungesättigter Ketone vom Typus des Cinnamylidenacetophenons geführt hat.

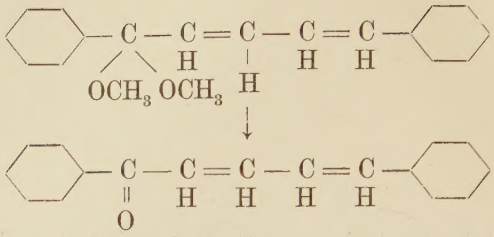
Die Reaktion ging aus von den sogen. Ketochloriden ungesättigter Ketone vom Typus des Dibenzalacetons bezw. den daraus durch Austausch des reaktionsfähigen Chloratoms erhältlichen Methyläthern.

Diese Methyläther reagieren mit ihrem Chloratom nur sehr schwer. Bei energischer Einwirkung von Natriummethylat gelingt es aber, es in Reaktion zu bringen und durch die Methoxylgruppe zu ersetzen.

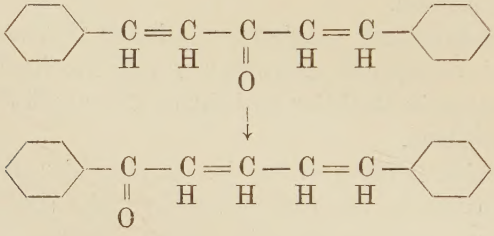
Es hat sich herausgestellt, daß es sich hier nicht um einen einfachen Austausch des Chloratoms handelt, sondern daß die Reaktion über mehrere Zwischenstufen hinweggeht, und daß die neueintretende Methoxylgruppe sich an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden findet, wie die bereits vorhandene.

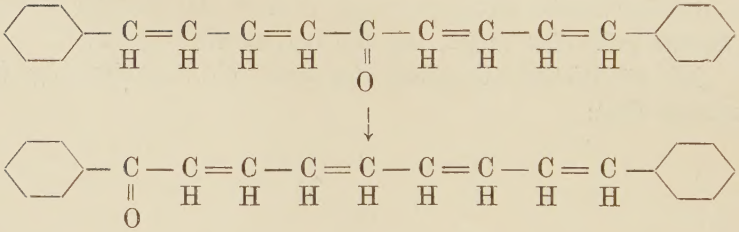
Mit sämtlichen Zwischenstufen bietet die Reaktionsfolge das folgende Bild:





Mit diesen Reaktionen ist Straus die Darstellung des Acetals des Cinnamylidenacetophenons[1]) ausgehend vom Dibenzalaceton geglückt, ferner die Umwandlung des Dicinnamylidenacetons in das Acetal des Diphenylnonatetrenons[2]) und schließlich in dieses Keton[3]) selbst.





Bei diesen Reaktionen wird ein symmetrisch gebautes ungesättigtes Keton umgelagert in ein isomeres asymmetrisches, mit einer zur Phenylgruppe $\alpha$-ständigen Carbonylgruppe.

Versucht man die gleiche Reaktion nun auf ein Keton dieser letzten Klasse, z. B. das Cinnamylidenacetophenon zu übertragen,

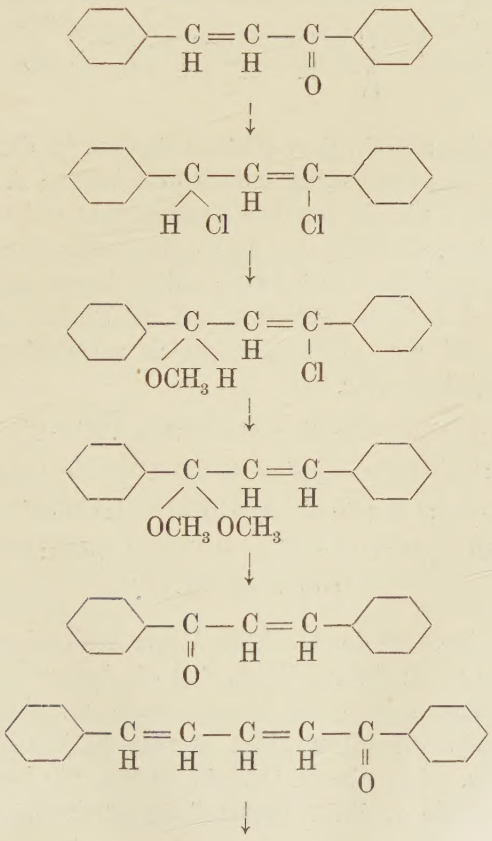
---

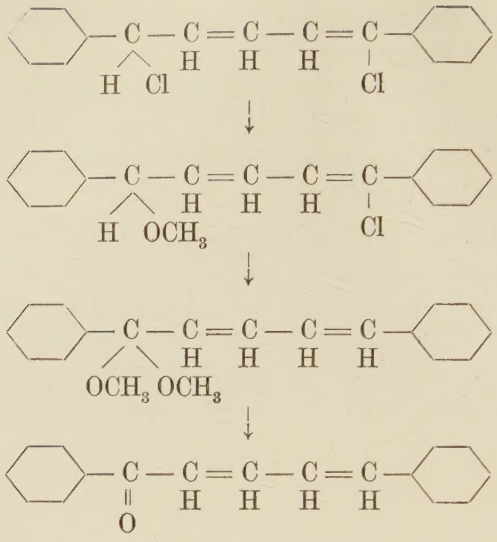
[1]) Annalen 374, 86 (1910).
[2]) Annalen 393, 312 (1912).
[3]) Annalen 393, 313 (1912).

so erhält man das zugehörige Acetal dieses Ketons und bei der Verseifung das Keton selbst zurück.

Ich habe das Ketochlorid des Benzalacetophenons in der gleichen Richtung untersucht und dabei das Acetal dieses Ketons als schön kristallisierende Verbindung erhalten, die sich äußerst leicht zum Keton verseifen läßt.

Es war von vornherein anzunehmen, daß auch in diesem Fall die Reaktion über die gleichen Zwischenstufen verlaufen würde und daß nur deshalb keine isomeren Ketone dabei entstanden, weil die durch Umlagerung gebildeten Ketone mit dem Ausgangsketon identisch sein mußten, solange die aliphatische Kette beiderseitig durch die gleichen Phenylreste begrenzt war.



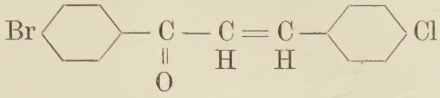


Dies mußte sich in dem Moment ändern, in dem die beiden Phenylkerne verschiedenartig substituiert waren; d. h. es mußte dann in diesem Falle ein von dem Ausgangsmaterial verschiedenes Keton entstehen, das sich aber durch die gleiche Reaktion wieder in das Ausgangsketon zurückverwandeln lassen mußte. Damit war zugleich der Beweis geliefert, daß die Rückbildung des Ausgangsketons bei den nicht oder gleich substituierten Ketonen nur eine scheinbare war.

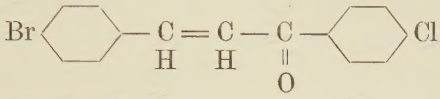
$$R\cdot CO\cdot CH:CH\cdot R' \longrightarrow R\cdot CCl:CH\cdot CHCl\cdot R' \longrightarrow$$
$$R\cdot CCl:CH\cdot CH(OCH_3)R' \longrightarrow R\cdot CH:CH\cdot C(OCH_3)_2\cdot R' \longrightarrow$$
$$R\cdot CH:CH\cdot CO\cdot R' \longrightarrow R\cdot CHCl\cdot CH:CCl\cdot R' \longrightarrow$$
$$R\cdot CH(OCH_3)\cdot CH:CCl\cdot R' \longrightarrow R\cdot C(OCH_3)_2\cdot CH:CH\cdot R' \longrightarrow$$
$$R\cdot CO\cdot CH:CH\cdot R'.$$

Bei der Auswahl der zu diesen Versuchen geeigneten Ketone legte ich vor allem darauf Wert, daß die beiden jeweils in Betracht kommenden isomeren Ketone leicht zu charakterisieren waren, daß sie vor allem nicht als Mischkristalle zusammenkristallisierten. Aus diesem Grunde mußten die beiden Benzalacetophenone, die in ihrer Parastellung durch Chlor und Brom

substituiert waren, verworfen werden, da, wie ich mich überzeugte, die beiden Ketone in beiden Reihen Mischkristalle bildeten.

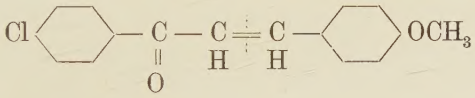


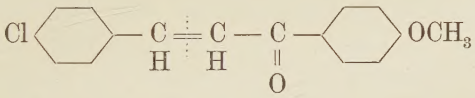
und

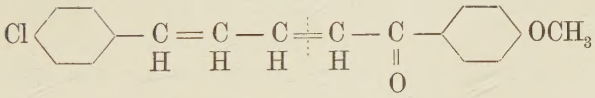


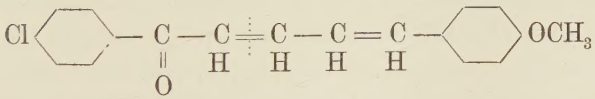
Geeignet erwies sich dagegen die Verwendung von Chlor und Methoxyl nebeneinander als Substituenten in Parastellung.

Die 4 Ketone ließen sich in der üblichen Weise durch Kondensation der betreffenden substituierten Acetophenone mit substituierten Benzaldehyden bezw. Zimtaldehyden ohne Schwierigkeiten erhalten.









Von den benötigten substituierten Zimtaldehyden ist für das Parachlorderivat kürzlich von Straus[1]) eine Darstellungsmethode angegeben worden, die auch mir befriedigende Ausbeuten lieferte. Dagegen ist es mir auf keine Weise gelungen, für den Paramethoxy-Zimtaldehyd eine erträgliche Darstellungsmethode zu finden. Trotz mannigfach abgeänderter Bedingungen

[1]) Annalen 393, 311 (1912).

mußte ich schließlich auf das von Wiedemann[1]) beschriebene Verfahren zurückgreifen, trotzdem es herzlich schlechte Ausbeuten lieferte.

Offenbar unterscheiden sich in diesem Fall Anisaldehyd und Paramethoxy-Zimtaldehyd sehr wenig voneinander hinsichtlich der Leichtigkeit, mit der sie mit Acetaldehyd in Reaktion treten, so daß sich die Bildung höhersiedender Kondensationsprodukte nicht vermeiden läßt, die wohl aus mehrfach ungesättigten Aldehyden bestehen und die bereits gebildet werden, wenn noch reichlich überschüssiger Anisaldehyd vorhanden ist.

Leider ist es mir nicht möglich gewesen, die sämtlichen Zwischenstufen bei den wechselseitigen Umlagerungen dieser beiden Ketonpaare rein und kristallisiert zu erhalten, trotzdem speziell halogensubstituierte Ketone aus dem Grund gewählt wurden, weil sowohl sie wie ihre Abkömmlinge relativ hoch schmelzen.[2]) Ich mußte mich daher vielfach begnügen, die als Reaktionsprodukte erhaltenen Öle, die nicht weiter zu reinigen waren, durch ihre Reaktionen zu charakterisieren.

Für die Ketochloride geschah dies durch ihre charakteristische Schwefelsäurefarbreaktion und ihre Fähigkeit, leicht Komplexsalze zu bilden. Für die Darstellung der Ketochloride benutzte ich meistens die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Benzollösung der Ketone in der Modifikation, die von Straus und Lutz[3]) zuerst vorgeschlagen wurde. Dabei wird das Ketochlorid nicht durch Abdestillieren des Lösungsmittels und Phosphoroxychlorids isoliert, sondern die Phosphorverbindungen werden durch Schütteln mit Wasser zersetzt und aus den Lösungen, die jetzt ein Gemenge von Chlorid mit dem zugehörigen Karbinol enthalten, das Ketochlorid durch Behandlung mit trockenem Salzsäuregas regeneriert. Durch diese Methode war ich auch in den Fällen, wo das Ketochlorid nicht zur Kristallisation zu bringen war, vor beigemengten Halogenverbindungen des Phosphors sicher, die sich durch einfaches Absaugen im Vacuum sonst nur schwer

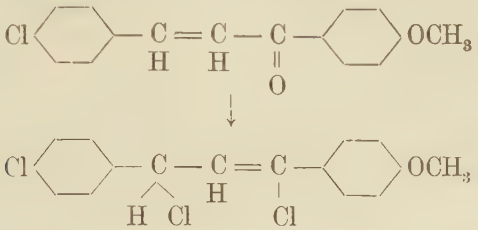
[1]) Ber. d. D. chem. G. 36, 853.

[2]) vgl. z. B. die Abkömmlinge des pp-Dichlordibenzalacetons, Ber. d. D. chem. Ges. 39, 2998.

[3]) Lutz, Diss. Straßburg i. E. 1909 S. 13.

entfernen lassen. Die Öle mußten zum Teil recht mühsam durch Umfällen nach Methoden gereinigt werden, die sich allmählich bei der Untersuchung der Ketochloride ungesättigter Ketone als zweckmäßig herausgestellt haben.

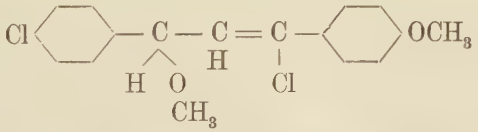
Kristallisiert erhielt ich aber nur das Ketochlorid des p-Chlorbenzyliden-p-Methoxyacetophenons.



Die zu den Chloriden gehörigen Methyläther wurden durch Umsetzung der Chloride mit der berechneten Menge Natriummethylat dargestellt.

Da erfahrungsgemäß die Methyläther niederer schmelzen und schwer zur Kristallisation gebracht werden können, so war wenig Hoffnung vorhanden, sie aus nichtkristallisierten Chloriden fest erhalten zu können.

Tatsächlich ist es mir auch nur gelungen, aus dem kristallisierten Ketochlorid, aus p-Chlorbenzyliden-p-Methoxyacetophenon, den kristallisierten Methyläther zu erhalten, dem die folgende Formel zukommt.



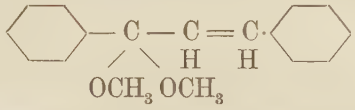
Ich habe versucht, seine Konstitution durch Oxydation mit Kaliumpermanganat nach den Vorschriften von Straus[1]) zu beweisen. Er hätte in diesem Falle eine chlorsubstituierte Methyläthermandelsäure liefern müssen, doch wurde er von Kaliumpermanganat nur außerordentlich schwer angegriffen. Es kommt hier offenbar der gleiche gesättigte Charakter der Doppel-

[1]) Annalen 393, 283 (1912).

bindungen zum Ausdruck, der sich auch in dem Verhalten des Ketochlorids des pp-Dichlorbenzalacetophenons bei der Halogenaddition bemerkbar macht.[1]) In allen Fällen, wo der Methyläther als Öl erhalten wurde, wurde er einmal durch seine Schwefelsäurefarbreaktion, die mit der des zugehörigen Ketochlorides identisch sein muß, dann aber durch seine Verseifung, die nach den Erfahrungen von Straus das Ausgangsketon einheitlich zurückliefern muß, identifiziert.

Zu der weiteren Umwandlung in das Acetal wurden die Methyläther in $2^1/_2\,\%$iger Natriummethylatlösung so lange gekocht, bis eine isolierte Probe die rein gelbrote Schwefelsäurefarbreaktion der ungesättigten Ketone, ohne die blaue Nüance der Ketochloride zeigte. Meist waren dazu 3—4 Tage notwendig.

Die Acetale erhielt ich als gelb- bis braungefärbte Öle, die nicht zur Kristallisation zu bringen waren. Auch Versuche, sie durch Vakuumdestillation zu reinigen, hatten bei der Zähflüssigkeit und dem hohen Siedepunkt, der etwa bei 200° und darüber liegen dürfte, keinen Erfolg. Nur bei dem bereits erwähnten Acetal des nichtsubstituierten Benzalacetophenons

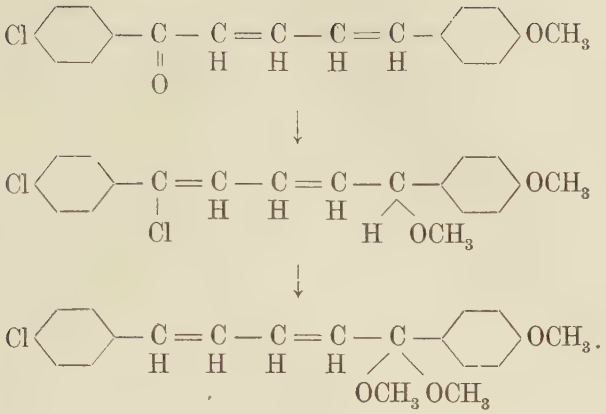



ist mir die Reinigung durch Vakuumdestillation ohne Schwierigkeiten gelungen. Daß aber in den Ölen zum Teil schon recht reine Acetale vorlagen, beweist die recht glatte Verseifung zu den zugehörigen Ketonen, die den Charakter der Verbindungen als Acetale kennzeichnet; sie erfolgt demgemäß unter dem Einfluß geringer Mengen von Säure sehr viel leichter wie bei den sogen. Chlormethyläthern.

Die erhaltenen Ketone waren durchweg einheitlich und mit dem Ausgangsmaterial nicht identisch und wurden jeweils mit einem durch Kondensation erhaltenen Präparat identifiziert.

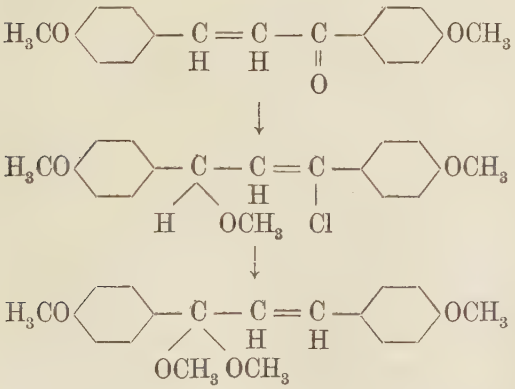
Nur in einem Falle verläuft die Überführung des Methyläthers in das Acetal sehr wenig glatt, und zwar bei den Verbindungen aus p-Methoxycinnamyliden-p-Chloracetophenon

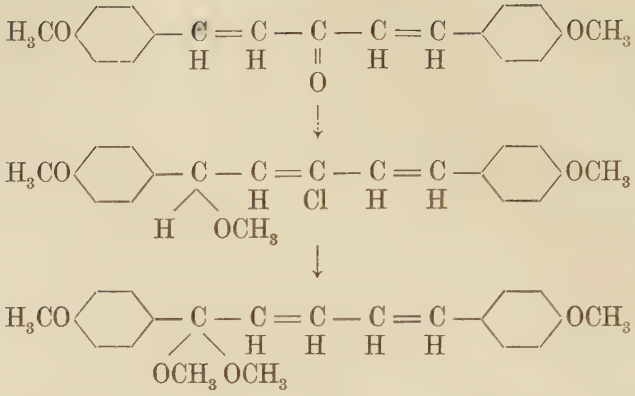
[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 42, 1806.



Es war dies besonders unangenehm, da das Ausgangsketon selbst bei der beschwerlichen Zugänglichkeit des p-Methoxyzimtaldehyds nur in geringen Mengen zur Verfügung stand.

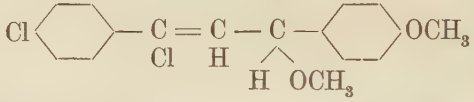
Der Schlüssel für dieses Verhalten liegt offenbar in Beobachtungen über das Verhalten der Abkömmlinge der pp-dimethoxylierten Ketone. Weder beim Dianisalaceton noch beim pp-Dimethoxybenzalacetophenon ist es mir gelungen, die Umwandlung der Methyläther in die zugehörigen Acetale durch Kochen mit Natriummethylat zu erreichen, trotzdem die Einwirkung in den verschiedensten Konzentrationen tagelang fortgesetzt wurde.





Zwar tritt Chlor aus, doch die analytisch festgestellte Menge bleibt hinter der von der Theorie geforderten erheblich zurück und, wie durch Verfolgung der Farbreaktion festgestellt wurde, treten allmählich Nebenreaktionen auf, die es nicht erlauben, die Reaktion durch längere Dauer der Einwirkung zu Ende zu führen.

Bei dem Chlormethyläther des p-Anisyliden-p-Chloracetophenons bin ich dieser Schwierigkeit nicht begegnet, obwohl auch hier das reaktionsfähige Chlor bezw. die Methoxylgruppe in der $\alpha$-Stellung zur methoxylierten Kerngruppe steht.



Sie tritt aber, wie erwähnt, bereits bei den Derivaten des p-Methoxycinnamyliden-p-Chloracetophenons sehr stark in Erscheinung.

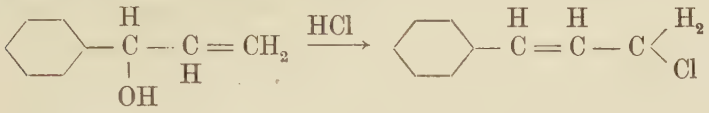
Immerhin konnte ich, im Gegensatz zu der dimethoxylierten Reihe, noch die Bildung des Acetals durch Isolierung des durch Umlagerung entstehenden isomeren Ketons nachweisen.

Dagegen bot die Durchführuug der Umlagerung bei dem isomeren p-Chlorcinnamyliden p-Methoxyacetophenon keine Schwierigkeit. Es scheint daher, als ob die Bildung der Acetale nur dann ausbleibt bezw. erschwert wird, wenn das neueintretende Methoxyl in $\alpha$-Stellung zum methoxylierten Kern treten muß, d. h. aber,

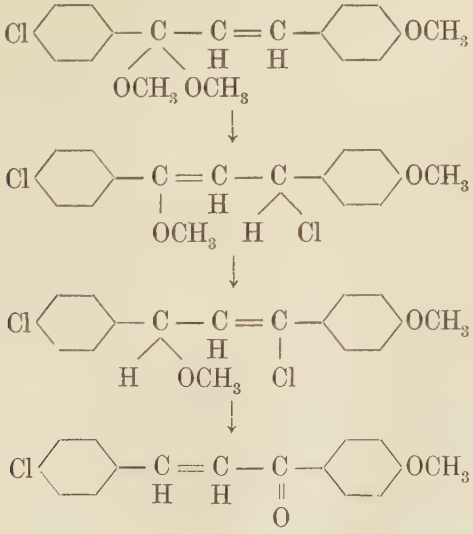
wenn man die eingangs formulierte Zwischenphase betrachtet, wenn die Doppelbindung zunächst zu diesem Kern hinwandern muß.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Acetale, die, wie erwähnt, in hydroxylhaltigem Lösungsmittel ausschließlich zu den zugehörigen Ketonen führt, war von vornherein noch mit einem anderen Reaktionsverlauf zu rechnen.

Es ist vor einiger Zeit nachgewiesen worden, daß Phenylallylalkohol [1]) und sein Methyläther bei der Behandlung mit Salzsäure Cinnamylchlorid bilden.



Denkt man sich den Verlauf dieser Reaktion in gleicher Weise z. B. bei den Acetalen eines asymmetrischen Benzalacetophenons, so müßte als erste Stufe der Einwirkung von Salzsäure ein Körper entstehen, der mit dem chlorsubstituierten Methyläther des isomeren Ketons isomer ist und der dieses bei der Verseifung zurückliefern könnte.

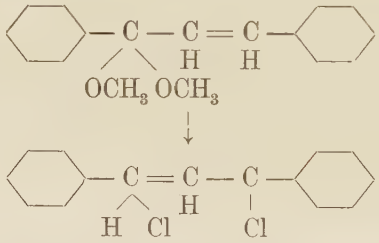


[1]) Berichte von Roux-Bertrand fils, 3. Serie Nr. 1, Grasse 1910.

Die Reinheit der in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln aus den Acetalen erhaltenen Ketone beweist, daß unter diesen Bedingungen eine solche Reaktion auch als Nebenreaktion nicht stattfindet.

Dagegen habe ich auf Grund dieser Erwägungen versucht, Salzsäure auch unter anderen Bedingungen, z. B. in hydroxylfreien Lösungsmitteln auf die Acetale zur Einwirkung zu bringen. Aber auch hier entstand bei der nachträglichen Verseifung ausschließlich das zu dem betreffenden Acetal gehörende Keton. Der Schlüssel zu dieser Beobachtung ergab sich bei der Untersuchung der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die beschriebenen Acetale.

Kocht man die Acetale in Benzollösung mit überschüssigem, d. h. mit 2—3 Mol. Phosphorpentachlorid, so werden, nach der Schwefelsäurereaktion zu schließen, die Ketochloride zurückgebildet, eine Reaktion, die man nur so deuten kann, daß eine der $OCH_3$-Gruppen normal, die andere anormal gegen Chlor ersetzt wird.



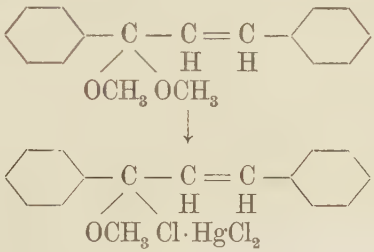
Läßt man aber in der Kälte ein Molekül Phosphorpentachlorid einwirken, so gibt sich eine Reaktion durch eine Erwärmung der Lösung zu erkennen.

In der Lösung ist ein Körper entstanden, der in ausgesprochenster Weise die Fähigkeiten hat, mit Metallchloriden zu Komplexverbindungen zusammenzutreten, die in ihrer Farbe nicht den Komplexverbindungen der Ketochloride, sondern denen der ungesättigten Ketone selbst entsprechen.

Bei den Acetalen der Cinnamylidenacetophenonreihe sind sie orangerot bis braunrot; bei den Acetalen der Benzalacetophenonreihe schwefelgelb.

Derartige Doppelsalze entstehen schon bei der Zugabe von überschüssigem Phosphorpentachlorid in der Kälte. Sie fallen zunächst als Öl, das bald kristallin erstarrt. Besser geeignet zur Charakterisierung sind die Komplexverbindungen mit Quecksilberchlorid, die man leicht erhält, wenn man zu der mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid umgesetzten Lösungen des Acetals Quecksilberchlorid in ätherischer Lösung zutropfen läßt. Auch sie fallen zunächst als Öle, die bei längerem Stehen und Reiben kristallinisch erstarren.

Nach der Analyse enthalten sie 1 Mol. Quecksilberchlorid und gehen auf einen Körper zurück, der aus dem Acetal durch Ersatz einer Methoxylgruppe durch ein Chloratom entstanden ist.



Die Konstitution der den Doppelverbindungen zugrunde liegenden Verbindungen folgt einwandfrei aus ihren Reaktionen.

Erhitzt man die Komplexsalze, so zerfallen sie unter Abspaltung von Chlormethyl, das in Substanz isoliert und identifiziert wurde. Bei der Umsetzung mit Natriummethylat werden sowohl aus den isolierten Komplexverbindungen wie auch direkt aus dem Umsetzungsprodukt des Acetals mit Phosphorpentachlorid die Acetale selbst zurückerhalten. Diese Umsetzung geht außerordentlich leicht, bereits in der Kälte vor sich, so daß wir die Reaktionsfähigkeit, welche die eine der beiden Methoxylgruppen besitzt, auch hier wieder bei dem sie substituierenden Chloratom finden.

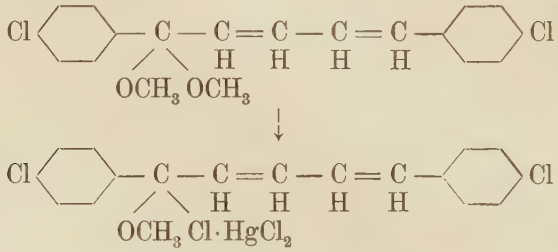
Bei der Verseifung mit hydroxylhaltigen Lösungsmitteln schließlich entsteht glatt das zugehörige Keton; offenbar indem primär ein Austausch des Chloratoms gegen Hydroxyl bezw. Methoxyl stattfindet und dann Verseifung des gebildeten Acetals durch die katalytische Wirkung der Säure eintritt.

Mittels der charakteristischen Komplexverbindungen ist mir der Nachweis gelungen, daß die gleichen Körper auch dann entstehen, wenn man unter Ausschluß hydroxylhaltiger Lösungsmittel bei Gegenwart von Quecksilberchlorid die Acetale mit trockenem Salzsäuregas behandelt.

Nach den Reaktionen kann kein Zweifel unterliegen, daß in diesen Verbindungen Körper von der Klasse der sogen. Aldehydäthylchloride vorliegen, wie sie vor einiger Zeit Mylo[1]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid, Acetylchlorid oder Acetylbromid auf Acetale dargestellt hat, die aber m. W. in der Reihe der Ketone bis jetzt nicht bekannt sind.

Ich habe vergeblich versucht, derartige Körper nicht nur in der Form ihrer Komplexsalze, sondern auch in Substanz zu isolieren, doch schmelzen die Abkömmlinge der unsubstituierten ungesättigten Ketone zu niedrig.

Eine gewisse Aussicht, das Ziel zu erreichen, bot das hochschmelzende pp-Dichlor-Cinnamyliden-Acetophenon, dessen Acetal[2]) bereits von Straus, wenn auch nur als Öl, erhalten worden ist.



Ich erhielt auch ein rotes Quecksilberkomplexsalz in der üblichen Weise aus dem Acetal. Der Körper zeigt aber derartig unangenehme physikalische Eigenschaften und war vor allem so fein verteilt und schwer zu filtrieren, daß bei der enormen Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieser Verbindungen das Arbeiten mit diesem Körper unmöglich wurde. Daran scheiterte zugleich meine Absicht, über diese Komplexverbindung zu dem reinen kristallisierten Acetal zurückzugelangen.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 44, 3212.
[2]) Annalen 393, 310 (1912).

Ebensowenig hatten Versuche Erfolg, das Ziel mit den Abkömmlingen mit methoxylsubstituiertem Kern zu erreichen, da, wie bereits erwähnt wurde, sich hier die Acetale nicht darstellen ließen.

Ich hatte gehofft, daß die ganz allgemein gesteigerte Fähigkeit methoxylierter Ketone zur Bildung von Komplexverbindungen, hier die Isolierung der Methylchloride als Komplexverbindung mit überschüssiger Salzsäure ermöglichen würde, die dann durch einfache Dissoziation das Methylchlorid in reinem Zustande liefern mußten.[1])

Die oben angenommene Formulierung der Methylchloridadditionsprodukte der ungesättigten Ketone nimmt sowohl für die Bildung des Methylchlorids aus dem Acetal wie auch für die Rückbildung des Acetals aus dem Methylchlorid einfache, normale Substitutionsvorgänge an. Man kann aber auch noch mit der Möglichkeit eines anormalen Reaktionsverlaufes rechnen,[2]) wie er bereits oben für die Einwirkung von Salzsäure auf die Acetale diskutiert wurde (vgl. S. 11).

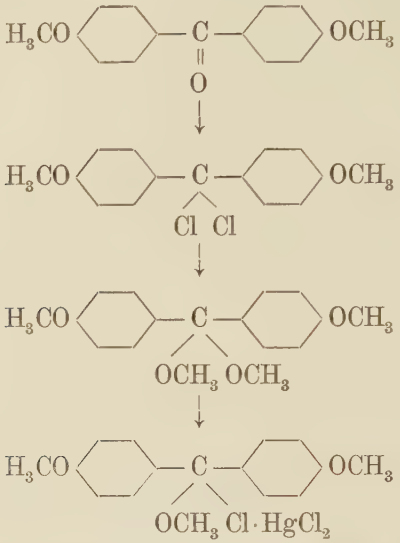
Immerhin war es in diesem Falle nicht sehr wahrscheinlich. Es hat sich für den Austausch derartiger Methoxylgruppen, die sich in $\alpha$-Stellung zum Phenylkern befinden, wie auch für die Umsetzung der ihnen entsprechenden Benzylchloride bei den Untersuchungen von Straus[3]) ganz allgemein gezeigt, daß hier normale Substitution stattfindet. Dann aber sollte man erwarten, daß die durch anormalen Verlauf entstehenden Verbindungen ein ganz anderes Verhalten zeigen und sich in den Eigenschaften ihrer Komplexverbindungen denen der Ketochloride an die Seite stellen würden.

Der Beweis, daß es sich hier wirklich nur um Reaktionen der Carbonylgruppe handelt und daß dabei die Doppelbindungskette nicht mitreagiert, wurde dadurch erbracht, daß es mir gelang, analoge Verbindungen des Benzophenons darzustellen.

Am leichtesten gelingt dies beim pp-Methoxybenzophenon, dessen Acetal sich aus dem von Staudinger beschriebenen

[1]) Annalen 374, 144 (1910).
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37, 3277.
[3]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 42, 2168.

Ketochlorid[1]) unschwer durch Umsetzung mit Natriummethylat erhalten ließ.

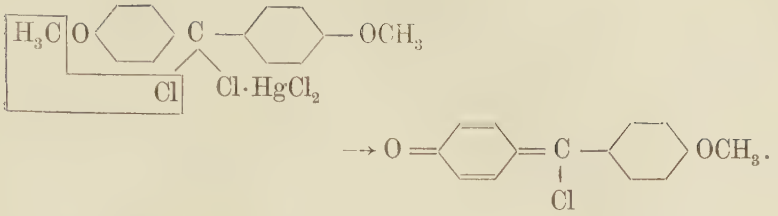



Es zeigt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid genau das Verhalten der Acetale der ungesättigten Ketone und bildet einen Körper, der mit Phosphorpentachlorid und Quecksilberchlorid gelb gefärbte Komplexverbindungen bildet. Das Komplexsalz mit Quecksilberchlorid ist analog zusammengesetzt wie die oben beschriebenen der unsymmetrischen Ketone und zersetzt sich in der Wärme ebenfalls unter Abspaltung von Chlormethyl und Rückbildung des Ketons.

Allerdings ist die Abspaltung von Chlormethyl in diesem speziellen Fall, wo auch Methoxylgruppen als Substituenten des Kerns vorhanden sind, nicht mehr von der entscheidenden Beweiskraft wie bei nichtsubstituierten Ketonen. Tatsächlich läßt sich z. B. auch aus dem Komplexsalz des zugehörigen Ketochlorids mit Quecksilberchlorid beim Erhitzen Chlormethyl abspalten, wenn auch die Zersetzung ein ganz anderes Bild bietet, und anscheinend unter Bildung eines roten, vielleicht chinoïden Produktes verläuft.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 44, 1645.



Schließlich gelang es aber auch, aus dem nichtsubstituierten Benzophenon das Methylchloridadditionsprodukt in Form seiner Quecksilberkomplexverbindung zu isolieren, und hier, wo eine andere Möglichkeit ausgeschlossen war, durch Abspaltung von Chlormethyl den Beweis zu erbringen, daß eine Methoxylgruppe und ein Chloratom am zentralen Kohlenstoffatom gebunden sein müsse.

Die geringe Neigung des unsubstituierten Benzophenons und seines Ketochlorids zur Bindung von Komplexverbindungen mit Metallchloriden zeigt sich auch hier bei der neuen Verbindung. Eine unlösliche Doppelverbindung mit einem zweiten Molekül Phosphorpentachlorid scheint sich nicht zu bilden, ebenso scheint auch die Komplexverbindung mit Quecksilberchlorid viel leichter wie in den bisher beschriebenen Fällen, in Lösung in ihre Komponenten zu dissoziieren, so daß ihre Isolierung nur beim Arbeiten in tunlichst konzentrierten Lösungen gelingt.

Dafür scheidet sie sich langsamer ab und wird, wohl infolgedessen, in schönen, fast farblosen kaum grünlichgelben Kristallen erhalten.

Auch in der Benzophenonreihe stimmt also diese neue Komplexverbindung in ihrer Nuance mit der bei den Komplexverbindungen des Keton beobachteten überein.[1])

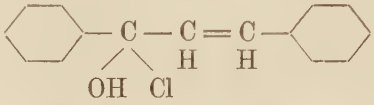
Zu erwähnen ist noch, daß auch diese Verbindungen in der Benzophenonreihe von Säure in hydroxylhaltigen Medien außerordentlich leicht zu Keton verseift werden, mit Natriummethylat jedoch die Acetale zurückbilden.

Diese neuen Komplexverbindungen der Ketone sind aber vielleicht noch von weitergehender Bedeutung.

---

[1]) Annalen 267, 185 (1892).

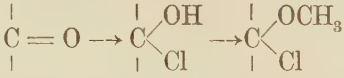
Die Frage nach der Natur der gefärbten Salzsäureadditionsprodukte des Dibenzalacetons und ähnlich gebauter Ketone schien dadurch zu einem gewissen Abschluß gebracht, daß Straus in den Chlorcarbinolen ursprünglich diejenigen Verbindungen in Händen zu haben glaubte, welche durch Addition von Salzsäure an die Ketone unter Aufrichtung der Carbonyldoppelbindung entstehen mußten.



Das gänzlich abweichende Verhalten der Chlorcarbinole schied die Möglichkeit aus, daß sie mit den Einwirkungsprodukten von Salzsäure auf die Ketone im Zusammenhang standen.

Mit dem von Straus geführten Nachweis, daß den Chlorcarbinolen eine ganz andere Struktur zukommt,[1]) scheiden sie natürlich für diese Frage nach der Natur gefärbter Salzsäureadditionsprodukte aus.

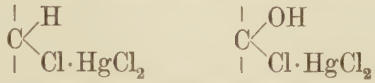
Nun liegen in den von mir gefundenen Umsetzungsprodukten von Phosphorpentachlorid mit den Acetalen Verbindungen vor, welche als Methyläther derartiger Additionsprodukte von Salzsäure an die Carbonylgruppe der Ketone erscheinen.



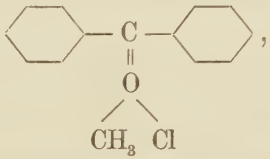
Da nun von Straus Verbindungen[2]) isoliert worden sind, die aus den Ketonen + 1 Mol. Salzsäure bei Gegenwart von Quecksilberchlorid entstehen und die in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Aussehen den von mir beschriebenen und isolierten Quecksilberchloridkomplexverbindungen vollständig entsprechen, so scheint mir, daß erneut mit der Möglichkeit zu rechnen ist, daß vielleicht doch die Einwirkung von Salzsäure auf die Ketone in der Addition an die Carbonyldoppelbindung besteht, wie sie ursprünglich von Baeyer[3]) in Erwägung gezogen worden ist.

[1]) Annalen 393, 250 (1912).
[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 37, 3277.
[3]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 34, 2683 u. 38, 582.

Es wären danach diese Verbindungen den von Straus und seinen Mitarbeitern untersuchten Komplexverbindungen ungesättigter Benzylchloride an die Seite zu stellen, indem das letzte Wasserstoffatom des Benzylchlorids durch eine Hydroxyl- bezw. Methoxylgruppe ersetzt ist, welche die abweichende Färbung der Komplexsalze von denen des Benzylchlorids selbst bedingt.

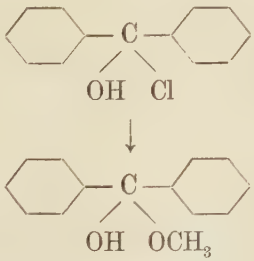


Hält man an der zurzeit gültigen Annahme fest, daß es sich bei den Salzsäureadditionsprodukten der ungesättigten Ketone um Oxoniumsalze handelt, so müßte man konsequenterweise auch für die Alkylchloridverbindungen eine Konstitution annehmen, die sie als Oxoniumverbindung erscheinen ließe,



was vor allem mit Rücksicht auf die glatte Rückverwandlung in die Acetale etwas unwahrscheinlich erscheint.

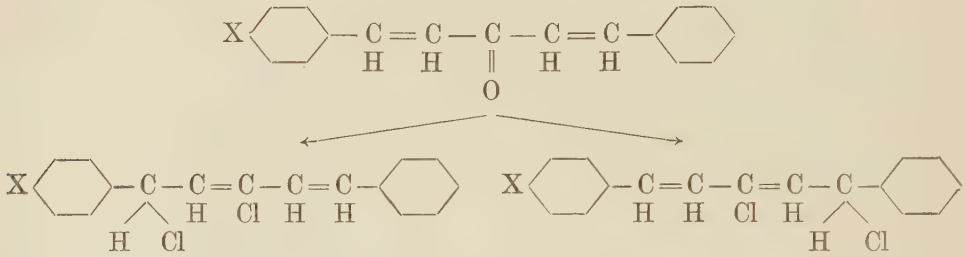
Ein Beweis müßte sich vielleicht dadurch erbringen lassen, daß man die Zersetzung der gefärbten Salzsäureadditionsprodukte der Ketone in alkalischer Lösung, z. B. in Natriummethylat vornimmt, um so vielleicht zu Verbindungen der folgenden Struktur zu gelangen.



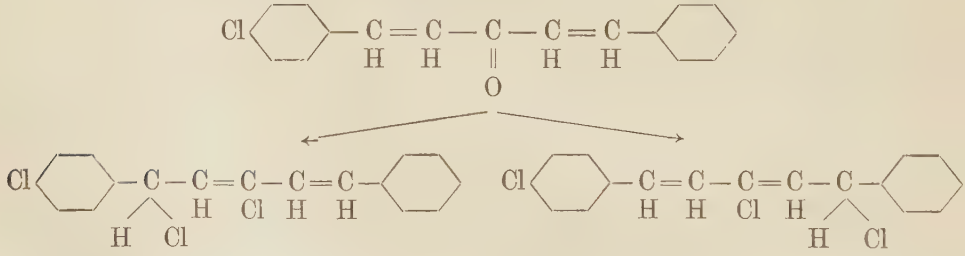
---

Da sich im Verlauf der im vorangehenden beschriebenen Versuche die Notwendigkeit herausgestellt hat, verschiedene un-

symmetrisch substituierte Ketone aufzubauen, habe ich versucht. bei dieser Gelegenheit experimentelles Material zu einer Frage beizutragen, die kürzlich von Straus[1]) aufgeworfen worden ist. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß entgegengesetzt früheren Annahmen den aus den symmetrischen ungesättigten Ketonen mittels Phosphorpentachlorid erhaltenen Ketochloriden eine unsymmetrische Konstitution zukommt, war die Möglichkeit gegeben, aus einem ungleich substituierten Dibenzalaceton bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zwei verschiedene Chloride zu erhalten.



Ich habe diese Frage zuerst am p-Chlordibenzalaceton geprüft, das sich durch Kondensation von p-Chlorbenzaladehyd und Benzalaceton leicht erhalten läßt und dem die folgenden Ketochloride entsprechen können:



Ich konnte das Chlorid nur mit vieler Mühe kristallisiert erhalten, doch verläuft die Isolierung recht wenig glatt, so daß an ein restloses Aufarbeiten des Reaktionsproduktes nicht zu denken war. Das schließlich erhaltene Ketochlorid war nach

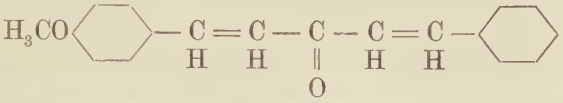
---

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 393, 246.

Aussehen und Analyse rein, war aber trotzdem über einen unscharfen Schmelzpunkt nicht herauszubringen.

Es erscheint mir aber verfrüht, dies durch das Vorliegen zweier Ketochloride erklären zu wollen.

Ebensowenig konnte ich diese Frage beim p-Methoxydibenzalaceton[1]) entscheiden.



Die Chlorierung verläuft hier am besten mit Oxalylchlorid. Wie im experimentellen Teil erwähnt, entsteht dabei neben einem Körper von den Eigenschaften eines Ketochlorides ein sehr merkwürdiges Nebenprodukt, das leider aber nicht das gesuchte zweite Ketochlorid darstellte, sondern von komplizierterer Zusammensetzung ist.

Auch hier verläuft die Chlorierung nicht so glatt, daß man durch restloses Aufarbeiten des Reaktionsproduktes einen endgültigen Entscheid über das Entstehen isomerer Ketochloride treffen könnte.

Es war bei der Arbeit ursprünglich beabsichtigt, die zahlreichen Chloride unsymmetrisch substituierter Ketone auch optisch zu untersuchen, um bei dem großen Einfluß von Substituenten auf das chemische Verhalten der Chloride vielleicht feststellen zu können, welcher der beiden Kerne, ob der in $\alpha$-Stellung befindliche oder der durch das Doppelbindungssystem getrennte für die Eigenschaft des Chloratoms hauptsächlich in Betracht kommt.

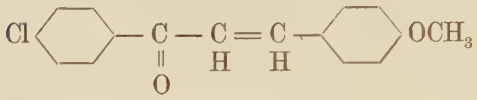
Die experimentelle Prüfung dieser Frage mußte zurückgestellt werden, da die Reinigung dieser Verbindungen nur in wenigen Fällen gelang und nur eine systematische und ausgedehnte Untersuchung hier Resultate versprach.

---

[1]) In einer Dissertation von H. Dieterle (Stuttgart 1911) ist angegeben, daß man zu zwei isomeren p-Methoxydibenzalacetonen gelangen kann, je nachdem man Benzaldehyd und Anisalaceton oder Anisaldehyd und Benzalaceton kondensiert. Ich konnte jedoch in beiden Fällen nur ein Keton mit den von Baeyer (C. 1902 (2) 1113, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35, 3022) angegebenen Eigenschaften und dem Schmelzpunkt 96,5°, niemals aber das von Dieterle beschriebene Isomere vom Schmelzpunkt 133/34° erhalten.

## Experimenteller Teil.

### p-Anisyliden-p-Chlor-Acetophenon.



Das Keton entsteht durch Kondensation von p-Chloracetophenon mit Anisaldehyd.

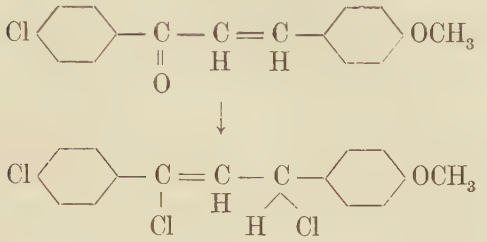
1 Molekül Anisaldehyd (10 g) und 1 Molekül p-Chloracetophenon (12,88 g) werden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit Wasser (ca. 100 ccm) verdünnt, bis eine dauernde Trübung eben noch vermieden wird. Nun fügt man so viel Natronlauge zu, daß der Gehalt der Lösung an Ätznatron ungefähr 0,5 % beträgt. Nach kurzem Schütteln scheidet sich das Keton in gelben Kristallblättchen ab. Man läßt über Nacht stehen, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn mit verdünntem Alkohol aus. Nach dem Trocknen wird er aus Essigester umkristallisiert. Darin löst er sich nach kurzem Kochen und fällt beim Abkühlen in schönen gelben Nadeln wieder aus (Ausbeute 18 g). Schmp. 121 bis 122°.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Keton mit chromgelber Farbe.

0,2122 g gaben 0,5496 g $CO_2$ und 0,0950 g $H_2O$.
0,2219 g gaben 0,1206 g AgCl.

| Berechnet für $C_{16}H_{13}O_2Cl$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 70,46 | 70,64 |
| H = 4,77 | 4,97 |
| Cl = 13,03 | 13,39 |

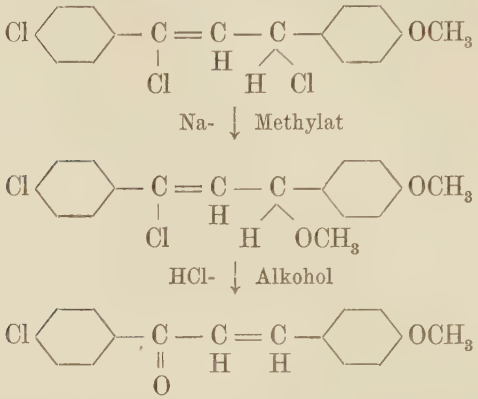
## Einwirkung von Phosphorpentachlorid.



10 g Keton werden in 60 ccm reinem, trockenem Benzol heiß gelöst und mit 8,1 g Phosphorpentachlorid in 2 Portionen versetzt. Die Lösung färbt sich sofort rötlichgelb und wird nach 30 Minuten langem Kochen unter Rückfluß gelbbraun. Um das gebildete Oxychlorid zu entfernen, wird zuerst mit etwas Petroläther (Siedep. 40—60°), der die Trennung der Schichten erleichtert, verdünnt, einige Male mit Eiswasser durchgeschüttelt und mit Kaliumbicarbonatlösung entsäuert. Die Lösung hat sich gelb gefärbt, und eine Probe zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure eine blaurote Färbung mit blaustichigem Ablauf. Die Benzollösung, die zum größten Teil das Carbinol enthält, wird mit Chlorcalcium kurz geschüttelt, abgegossen, mit frischem Chlorcalcium versetzt und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach kurzem Stehen wird der größte Teil der überschüssigen gelösten Salzsäure durch kurzes Evakuieren entfernt. Nach ca. 12 Stunden wird das Benzol im Vakuum abdestilliert; es bleibt ein braunes Öl (9,5 g), das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann, zurück. Eine Probe dieses Öls löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotblauer Farbe.

## Einwirkung von Natriummethylat auf das Chlorid.

### a) Bildung des Methyläthers.

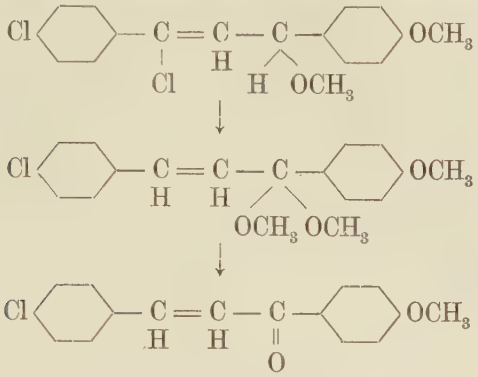



Das rohe Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf das Keton wird in Benzol gelöst und in ein Gemisch von 137 ccm 1 proz. Methylatlösung (= 1 Molekül Natrium) gegossen. Die Lösung scheidet momentan Kochsalz ab und färbt sich hellgelb. Sie enthält den Methyläther; zu seiner Isolierung wurde ein Teil der methylalkoholischen Lösung in Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat wird der Äther abdestilliert, wobei ein braunes Öl zurückbleibt. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe, die mit der des Ketochlorids identisch ist.

### Verseifung zu p-Anisyliden-p-Chlor-Acetophenon.

Das braune Öl wird in Methylalkohol gelöst und mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit fallen gelbe Kristallnadeln aus, die bei 121° schmelzen. Mischprobe mit p-Anisyliden-p-Cl-Acetophenon (Schmelzp. 121°) zeigt, daß es, wie auch die Farbreaktion zeigt, mit diesem Keton identisch ist.

**b) Acetal des p-Cl-Benzyliden-p-methoxy-Acetophenons.**



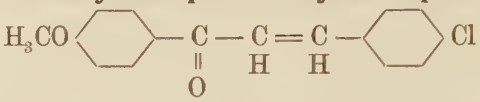
Eine wie oben bereitete methylalkoholische Lösung des Methyläthers, wie sie durch direkte Umsetzung des rohen Chlorids mit Natriummethylatlösung erhalten wird, wird mit so viel 5 %iger Methylatlösung versetzt, daß der Gehalt der Lösung an Natrium ca. 2 % beträgt, und am Rückflußkühler auf dem Wasserbad 4 Tage lang gekocht. Nach dieser Zeit ist die Farbreaktion einer in üblicher Weise isolierten Probe nicht mehr rotblau wie die des Methyläthers, sondern zitronengelb wie die des Ketons, des p-Cl-Benzyliden-p-Methoxy-Acetophenons. Die gelblichrote Lösung wird in Wasser gegossen und ausgeäthert; der Äther mit Wasser wiederholt gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Als Rückstand bleibt ein braunes Öl, das mit konzentrierter Schwefelsäure eine rein zitronengelbe Farbreaktion zeigt.

Verseifung zu p-Cl-Benzyliden-p-Methoxy-Acetophenons.

Das braune Öl wird heiß in Methylalkohol gelöst und mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Lösung färbt sich vorübergehend grünschwarz, und bald scheidet sich ein Brei von hellgrünlichen Blättchen aus, die mit Methylalkohol ausgewaschen und abfiltriert werden. Sie scheiden sich aus Essigester, in dem sie in der Wärme leicht löslich sind, in hellgelben Schuppen vom Schmelzp. 128—129° aus. Eine Mischprobe mit

p-Cl-Benzyliden-p-Methoxy-Acetophenon (Schmelzp. 128°) läßt die Identität beider Ketone erkennen; auch zeigen sie mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe zitronengelbe Farbreaktion. Eine Mischprobe mit p-Anisyliden-p-Cl-Acetophenon (Schmelzp. 110°) zeigt deutlich, daß wir es hier nicht mehr mit diesem Keton zu tun haben.

**p-Cl-Benzyliden-p-Methoxy-Acetophenon.**

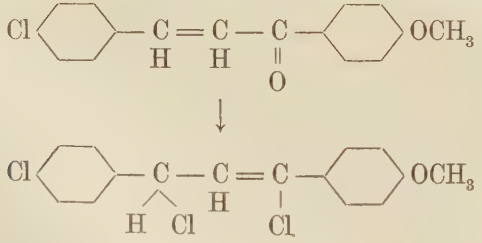


62 g Acetylanisol[1]) werden mit 51,2 g p-Cl-Benzaldehyd zusammen in 42 ccm Alkohol und 12,5 ccm 5%igem Natriummethylat etwa 10 Minuten lang gekocht. Die Lösung färbt sich braun, beim Kochen rot und erstarrt bald zu einer ziemlich harten rötlichgelben Masse, die zerkleinert, mit Alkohol zerrieben und ausgewaschen wird. Ausbeute 90 g. Aus Essigester scheidet sich das Keton in hellgelben Schuppen vom Schmelzp. 130—131° ab. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine zitronengelbe Lösung.

0,2152 g gaben 0,5548 g $CO_2$ und 0,0941 g $H_2O$.
0,2275 g gaben 0,1200 g AgCl.

| Berechnet für $C_{16}H_{13}O_2Cl$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 70,46 | 70,32 |
| H = 4,77 | 4,85 |
| Cl = 13,03 | 13,05 |

**Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Cl-Benzyliden-p-Methoxy-Acetophenon.**



[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 23, 1202.

Die Lösung von 30 g Keton in 165 ccm reinem, trockenem Benzol wird heiß mit 22,98 g Phosphorpentachlorid (= 1 Mol.) in mehreren Portionen versetzt und $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Die Lösung färbt sich vorübergehend rot, bordeauxrot, blaugrün und schließlich dunkelbraun. Nachdem das Benzol und das Phosphoroxychlorid aus einem Bad von ca. 35° im Vakuum abdestilliert sind, wird das als Rückstand bleibende braune Öl mit etwas Petroläther (Siedep. 40—60°) angerieben und eingekühlt; es erstarrt bald. Das so erhaltene rohe Chlorid wird gut mit Petroläther ausgewaschen und scharf getrocknet. Zur Reinigung löst man es in Petroläther (Siedep. 40—60°) in der Wärme und läßt es ca. $^3/_4$ Stunden stehen, wobei sich ein braunes Öl abscheidet. Die hiervon abgegossene Lösung scheidet nach längerer Zeit gelbbraune Kristalle des Chlorids aus. Diese werden nochmals in Petroläther (Siedep. 40—60°) heiß gelöst und so lange stehen gelassen, bis die Ausscheidung einer pilzartigen Wucherung beginnt. Nun wird schnell abgegossen, mit Tierkohle aufgekocht, abfiltriert, an der Pumpe etwas eingeengt; nach mehrstündigem Stehen der peinlichst vor Feuchtigkeit geschützten Lösung hat sich eine Kruste von schönen gelblichweißen Kristallwarzen abgeschieden, die abfiltriert und mit Petroläther (Siedep. 40—60°) ausgewaschen werden. Ausbeute 17 g, Schmelzp. 62—63°.

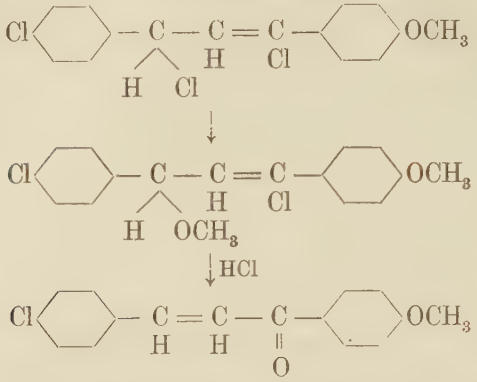
Das Chlorid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

0,1476 g gaben 0,3178 g $CO_2$ und 0,0520 g $H_2O$
0,1768 g „ 0,2324 g AgCl.

| Berechnet für $C_{16}H_{13}OCl_3$ | Gefunden |
|---|---|
| C = 58,62 | 58,72 |
| H = 3,97 | 3,94 |
| Cl = 32,52 | 32,52 |

## Einwirkung von Natriummethylat auf das Chlorid.

### a) Bildung des Methyläthers.



10 g Chlorid werden in wenig alkoholfreiem Äther gelöst und zu einer Lösung von 1 g Natrium in 180 ccm Methylalkohol zugegeben. Nach 15 Minuten wird in Eiswasser gegossen, ausgeäthert, der Äther zur Entfernung des Methylalkohols gut ausgewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die hellbraun gefärbte Ätherlösung wird auf dem Wasserbad vorsichtig auf die Hälfte eingeengt und im Vakuum vollständig eingedampft. Das zurückbleibende hellbraune Öl liefert beim Anreiben mit Methylalkohol ein gelbliches Rohprodukt, das bei 40—41° schmilzt. Es kristallisiert aus Methylalkohol in farblosen Nadeln, die zu sternförmigen Kristallen angeordnet sind und die bei 44—45° schmelzen. Die Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure ist tiefblau und stimmt mit der des Ketochlorids überein.

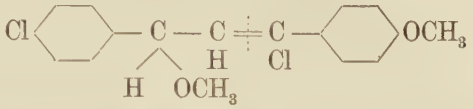
0,1956 g gaben 0,4503 g $CO_2$ und 0,0895 g $H_2O$
0,2205 g „ 0,1970 g AgCl.

| Berechnet für $C_{16}H_{13}O_2Cl_2$ | Gefunden |
|---|---|
| C = 63,16 | 62,70 |
| H = 4,85 | 5,08 |
| Cl = 21,98 | 22,10 |

### Oxydation des Äthers mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation des Äthers (4 g) wurde in Aceton mit Kaliumpermanganat vorgenommen und nach früheren Angaben von

Straus[1]) aufgearbeitet. Bei der Oxydation sollte sich Anissäure und p-Cl-Mandelsäureäther bilden.



Das Kaliumpermanganat war nach 3 Tagen nicht entfärbt. Die neutralen Bestandteile (3,5 g) zeigten zunächst intensiv die Farbreaktion des Methyläthers. Bei der Wasserdampfdestillation gingen geringe Spuren Öl über, die stark nach p-Cl-Benzoesäureester rochen. Der Destillationsrückstand (2,9 g) war aber seiner Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure nach p-Cl-Benzyliden-p-Methooxyacetophenon (Schmelzp. 130°), was auch die Mischprobe (Schmelzp. 130°) zeigte; offenbar war durch eine Spur Säure der Äther bei der Destillation zu Keton verseift worden. Aus der konzentrierten Lösung der gereinigten Natriumsalze schieden sich 0,2 g Blättchen eines Natriumsalzes aus, die aber eine Säure ergaben, die bei 165° schmolz. Vermutlich ein Gemisch von Anissäure und p-Cl-Benzoesäure. Offenbar wird der Äther von Kaliumpermanganat nur äußerst schwer angegriffen, was mit dem sonst beobachteten Verhalten der Doppelbindung bei den Abkömmlingen des Chlorids des Benzalacetophenons übereinstimmt.

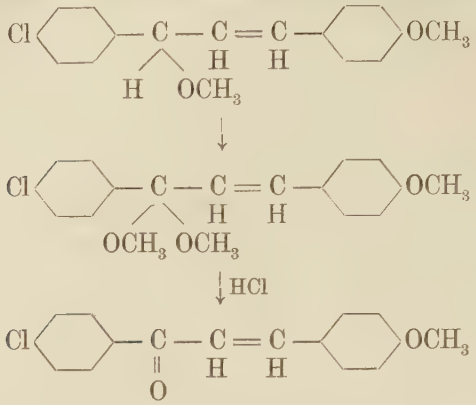
### Verseifung zu p-Cl-Benzyliden-p-Methoxyacetophenon.

Der Methyläther wird in Methylalkohol gelöst und mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Lösung färbt sich gelb und bald kristallisieren gelbe Blättchen aus, die aus Essigester umkristallisiert bei 128—129° schmelzen. Durch Mischprobe mit p-Cl-Benzyliden-p-Methoxyacetophenon (Schmelzpunkt 129°) und durch die zitronengelbe Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure als solches identifiziert.

---

[1]) Annalen 339, 283 (1912).

**b) Dimethylacetal des p-Anisyliden-p-Cl-Acetophenons.**



Da die Isolierung des reinen Methyläthers mit nicht unerheblichen Verlusten verbunden ist, wurde zur Darstellung des Acetals direkt seine methylalkoholische Lösung verwendet, wie sie aus dem Chlorid mit Natriummethylatlösung entsteht, und mit einer Lösung von 10,5 g Natrium in 400 ccm Methylalkohol versetzt. Die Konzentration war so gewählt, daß nach Abrechnung des einen für die Bildung des Methyläthers verbrauchten Moleküls Methylat noch eine $2^1/_2{}^0/_0$ige Methylatlösung vorhanden war. Der zur Lösung verwendete Äther wurde durch kurzes Kochen am absteigenden Kühler entfernt und die Lösung dann unter Rückfluß $3^1/_2$ Tage gekocht. Eine in üblicher Weise isolierte Probe des Reaktionsproduktes löste sich in konzentrierter Schwefelsäure jetzt rein chromgelb ohne jede blaue oder grüne Tönung. Die gesamte Lösung wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Es empfiehlt sich, den Alkohol durch häufiges Ausschütteln mit Wasser zu entfernen. Man trocknet über Kaliumcarbonat, konzentriert den Äther auf dem Wasserbad zur Hälfte und saugt den Rest im Vakuum ab. Es bleibt ein braunes Öl zurück, das im Vakuum bei 14 mm Druck und 227° als gelblichrotes, stark fadenziehendes Öl übergeht. Die Destillation war durch die zähe Beschaffenheit des Öles unangenehm; gelegentliches Überspritzen war nicht zu vermeiden. Deshalb wurde auf die Analyse verzichtet, da alle Versuche, das Acetal zur

Kristallisation zu bringen, scheiterten. Die Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure ist chromgelb.

### Verseifung zu p-Anisyliden-p-Cl-Acetophenon.

Das Acetal wird in warmem Methylalkohol gelöst und mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Lösung färbt sich graugrün, und es fallen sofort kleine Nadeln aus, so daß nach kurzer Zeit die Lösung zu einem Kristallbrei erstarrt, der abfiltriert und mit Methylalkohol ausgewaschen wird. Gelbe Nadeln aus Essigester vom Schmelzp. 121—122°. Mischprobe (122°) und die chromgelbe Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure beweisen, daß sie mit p-Anisyliden-p-Cl-Acetophenon identisch sind.

### Verhalten des Acetals gegen Salzsäure unter abgeänderten Bedingungen.

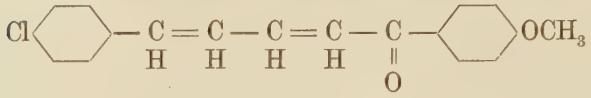
Wie im theoretischen Teil bereits besprochen wurde, sind diese Versuche unternommen worden, um event. von dem Acetal über den Methyläther und das Ketochlorid zu dem p-Cl-Benzyliden-p-Methoxyacetophenon zurückzugelangen. Sie blieben aber ergebnislos.

1 g Acetal wurde in 7 ccm mit Salzsäuregas gesättigtem Methylalkohol gelöst. Die Lösung färbte sich sofort grün, dann dunkelbraun. Nach weiterer Zugabe von 6 ccm mit Salzsäure gesättigtem Alkohol wurde die überschüssige Salzsäure an der Pumpe abgesaugt. Es fällt ein braunes Öl. Die Lösung wurde nun in Wasser gegossen und ausgeäthert, der Äther gut ausgewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Beim Abdestillieren im Vakuum schieden sich gelbe Nadeln ab, die durch hellbraune Schmiere verunreinigt waren. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester zeigten sie aber den Schmelzp. 121—122° des p-Anisyliden-p-Cl-Acetophenons, mit dem sie noch durch Mischprobe (Schmelzp. 122°) identifiziert wurden.

1 g Acetal wurde in 20 ccm trockenem Benzol bei Zimmertemperatur gelöst und in der Kälte mit wenig Benzol, das mit Salzsäuregas gesättigt war, versetzt. Die Lösung färbt sich

rotgelb. Nach dem Absaugen des Benzols an der Pumpe bleibt ein rötlichbraunes Öl zurück, das in einem Gemisch von Petroläther und Äther aufgenommen wurde. Bald schieden sich rotgelbe Nadeln aus, die bei 117° sintern und bei 119—120° schmelzen. Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Essigester 121°. Mischprobe mit p-Anisyliden-p-Cl-Acetophenon (Schmelzp. 121°).

### p-Cl-Cinnamyliden-p-Methoxyacetophenon.



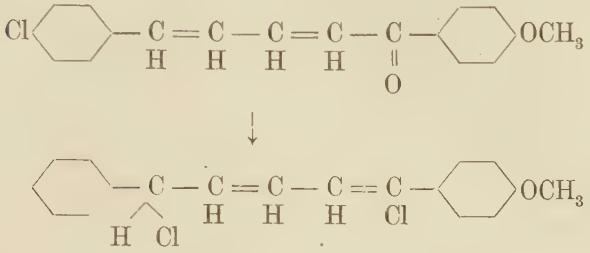
Zu einer Lösung von 5 g p-Cl-Zimtaldehyd[1]) und 4,5 g Acetylanisol in 42 ccm Alkohol wird so viel Wasser hinzugegeben, bis eine bleibende Trübung gerade noch vermieden wird und dann so viel Natronlauge, daß der Gehalt der Lösung an Natrium 0,5% beträgt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein gelber Körper aus. Häufiges Schütteln begünstigt die kristalline Abscheidung. Man läßt die Lösung etwa 12 Stunden stehen; sie erstarrt dabei zu einem dicken, gelben Kristallbrei, der abfiltriert, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet wird. Er kristallisiert aus Methylalkohol, indem er ziemlich schwer löslich ist, in feinen gelben Nadeln, die bei 140° schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Keton mit rotoranger Farbe.

0,2140 g gaben 0,5696 g $CO_2$ und 0,1000 g $H_2O$
0,1512 g „ 0,0755 g AgCl.

| Berechnet für $C_{18}H_{15}O_2Cl$ | Gefunden |
|---|---|
| C = 72,37 | 72,59 |
| H = 5,03 | 5,19 |
| Cl = 12,17 | 12,35 |

[1]) Annalen 393, 311 (1912).

## Einwirkung von Oxalylchlorid auf p-Cl-Cinnamyliden-p-Methoxyacetophenon.



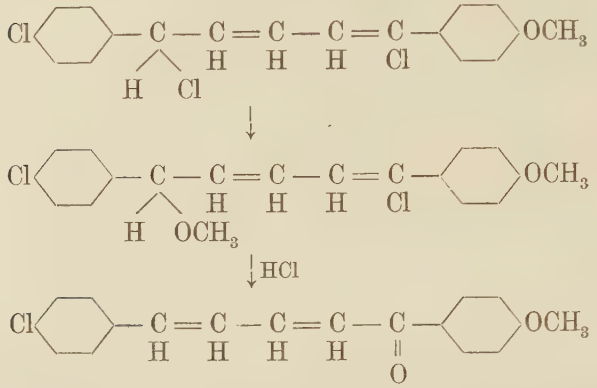
Hier wurde die Chlorierung mit Oxalylchlorid unternommen, da ich mit Phosphorpentachlorid stets nur Schmiere erhielt und eine Reinigung über das Chlorcarbinol nicht auf dem üblichen Wege möglich war, da beim Einleiten von Salzsäuregas in das Carbinol sich das Hydrochlorid abschied.

5 g trockenes Keton werden mit 25 ccm reinem, trockenem Benzol überschichtet, mit einer Lösung von 3 g (berechnet 2,3 g) Oxalylchlorid in Benzol versetzt und gelinde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler unter den für die Einwirkung von Oxalylchlorid üblichen Vorsichtsmaßregeln[1]) erwärmt. Unter geringer Gasentwicklung geht das Keton bald in Lösung. Diese färbt sich dunkelbraun, nach einiger Zeit heller, um bald wieder dunkelbraun zu werden. Nach $1^1/_2$ Stunden — die jetzt indigoblaue Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure ändert sich nicht mehr — wird das Lösungsmittel auf dem Wasserbad bei einer Temperatur von ca. 35° abgesaugt und das zurückbleibende dunkelbraune Öl (5,75 g) mit Petroläther (Siedep. 60—70°) überschichtet und eingekühlt. Trotz zahlreicher Versuche war das Chlorid aber nicht zur Kristallisation zu bringen; es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schöner indigoblauer Farbe.

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 42, 3947.

## Einwirkung von Natriummethylat auf das Chlorid.

### a) Bildung des Methyläthers.



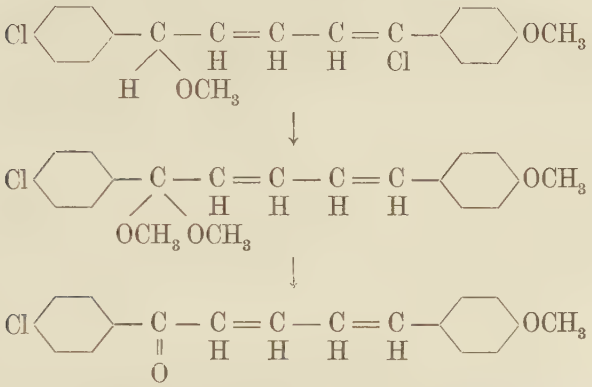

Das dunkelbraune Öl (Chlorid) wird in 15 ccm Äther gelöst und in 50 ccm einer 1%igen Methylatlösung eingetragen, wobei sich ein braunes Öl abschied. Aus der überstehenden Lösung werden 10 ccm herausgenommen, mit Wasser gefällt und ausgeäthert. Der Äther wurde gut gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet, etwa zur Hälfte auf dem Wasserbad eingeengt und im Vakuum völlig verjagt. Der Methyläther hinterbleibt als braunes Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen war. Er gibt mit konzentrierter Schwefelsäure die gleiche indigoblaue Lösung wie das Chlorid.

### Überführung in p-Cl-Cinnamyliden-p-Methoxy-acetophenon.

Das braune Öl wurde in Methylalkohol, worin es nur schwer hineinging, warm gelöst und mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt; dann wurde der Alkohol etwa zur Hälfte auf dem Wasserbad eingeengt. Beim Erkalten fiel ein braunes Öl. Zur Lösung des Öls wurde etwas erwärmt, dann in Wasser gegossen, ausgeäthert und getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers scheiden sich gelbe Kristalle ab, die mit Äther angerieben und abfiltriert wurden. Sie fallen aus Alkohol als feine gelbe Nadeln, die bei 138° schmelzen. Durch Mischprobe (Schmp. 137°)

und durch die identische Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure wurden sie mit p-Cl-Cinnamyliden-p-Methoxyacetophenon identifiziert.

**b) Überführung in das Acetal des p-Methoxycinnamyliden-p-Cl-Acetophenon.**



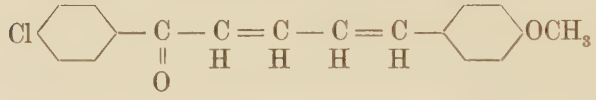
Die oben erhaltene methylalkoholische Lösung, aus der zur Untersuchung 10 ccm entnommen wurden, wird nebst dem ausgefallenen Öl mit 10 ccm Methylalkohol wieder aufgefüllt und mit 50 ccm Methylalkoholat versetzt, so daß der Gehalt der Lösung an Natrium etwa 2 % beträgt. Der gelöste Äther wurde abdestilliert und die Flüssigkeit 88 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei sie eine rotbraune Farbe annahm und neben Kochsalz etwas Schmiere ausschied. Die noch heiße methylalkoholische Lösung wurde nun in Wasser gegossen und ausgeäthert; die rotbraune Ätherlösung wurde gut ausgewaschen und über Kaliumcarbonat und Tierkohle getrocknet. Hierauf wurde filtriert und der Äther vollständig im Vacuum abgesaugt, wobei ein braunes Öl zurückblieb, das eine rote Schwefelsäurefarbreaktion gab. Es war nicht zur Kristallisation zu bringen.

Überführung in p-Methoxycinnamyliden-p-Chloracetophenon.

Das braune Öl (10 g), das offenbar das Acetal darstellt, wird in Methylalkohol gelöst und mit einigen Tropfen kon-

zentrierter Salzsäure versetzt. Die Lösung färbt sich braun, und bald scheiden sich Kristalle aus, die stark braun gefärbt sind und mit Alkohol ausgewaschen wurden (2,5 g). Sie wurden aus Essigester umkristallisiert. Die Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure ist nicht mehr orangerot wie die des p-Chlorcinnamyliden-p-Methoxyacetophenons, von dem ausgegangen wurde, sondern war identisch mit der des im folgenden beschriebenen Ketons aus p-Methoxyzimtaldehyd und p-Chloracetophenon. Die Identität wurde durch den Schmp. 157° und die Mischprobe (Schmelzp. 156°) bestätigt.

**p-Methoxycinnamyliden-p-Chloracetophenon.**



## A. p-Methoxyzimtaldehyd.[1])

Zur Darstellung des p-Methoxyzimtaldehyds hat sich folgende Methode noch am besten bewährt, trotzdem auch sie sehr schlechte Ausbeuten liefert.[2])

Zu 20 g Anisaldehyd in 160 g Alkohol und 800 ccm Wasser werden 20 g Acetaldehyd und 14 g 10 %iger Natronlauge hinzugegeben. Dies Gemisch läßt man unter häufigem Umschütteln 7 Tage bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt dann 24 Stunden auf 25—30°. Nun wird mit Essigsäure angesäuert, mit Kochsalz gesättigt, ausgeäthert und der Äther über Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum bei 25 mm Druck geht bis 150° Anisaldehyd, bei 14 mm Druck und 173—176° der p-Methoxyzimtaldehyd über, der bald zur gelben Kristallmasse erstarrt. Diese wird in der Wärme in Äther gelöst und mit Petroläther (Siedep. 25—40°) bis zur beginnenden Trübung

[1]) Ber. d. Deutsch. Ges. 36, 853.

[2]) Sie kommt im wesentlichen auf die bereits von M. Scholtz und A. Wiedemann vorgeschlagene hinaus. Die Verwendung von Diaethylamin als Kondensationsmittel, die bei der Darstellung des p-Chlorzimtaldehyds gute Resultate lieferte (vgl. Straus, Ann. 393, 311), versagte z. B. hier vollständig und ergab nur hochsiedende Produkte.

versetzt. Nach einiger Zeit fällt der Aldehyd in gelblichweißen Kristallen aus (Schmelzp. 58 °). Ausbeute ca. 5 % der Theorie. Im Rückstand bleiben erhebliche Mengen höher siedender Öle; offenbar verläuft in diesem Fall die weitere Kondensation des p-Methoxyzimtaldehyds sehr rasch.

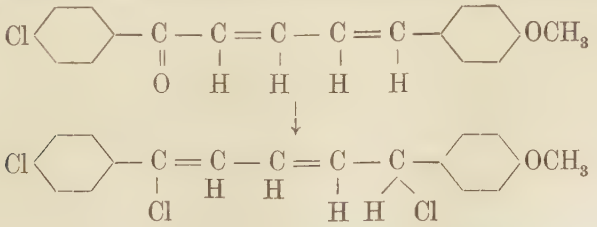
### B. Kondensation von p-Methoxyzimtaldehyd mit p-Chloracetophenon.

5 g p-Methoxyzimtaldehyd werden mit 5 g p-Chloracetophenon in 100 ccm Alkohol gelöst und mit so viel Wasser verdünnt, daß eine dauernde milchige Trübung eben noch vermieden wird; dann gibt man 17 ccm 10 %iger Natronlauge zu. Die Lösung färbt sich sofort gelb, und bald scheidet sich ein hellbraunes Öl ab, das nach heftigem Schütteln zu einem Kristallbrei erstarrt. Nachdem die Lösung einige Stunden gestanden hat, wird abfiltriert, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Essigester umkristallisiert, worin sich das Keton beim Kochen jedoch nur mäßig löst. Beim Erkalten fallen leuchtend goldgelbe Nadeln (Schmelzp. 156 °). Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt das Keton ein prächtiges Rotviolett.

0,2126 g gaben 0,5042 g $CO_2$ und 0,0962 g $H_2O$
0,2422 g gaben 0,1212 g AgCl .

| Berechnet für $C_{18}H_{15}O_2Cl$ | Gefunden |
|---|---|
| C = 72,37 | 72,38 |
| H = 5,03 | 5,03 |
| Cl = 12,17 | 12,36 |

### Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Keton.



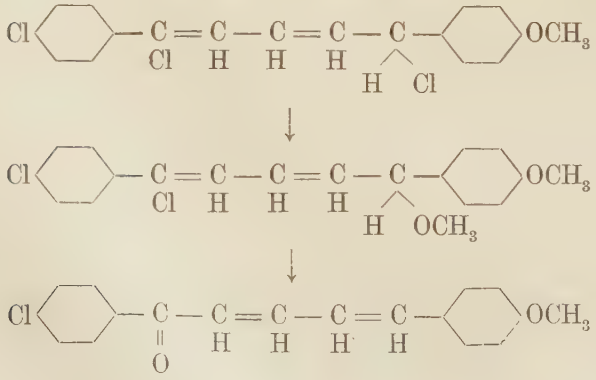
Die Versuche waren hier sehr erschwert, weil größere Mengen des Ketons wegen der schweren Zugänglichkeit des p-Methoxyzimtaldehyds nicht beschafft werden konnten.

4 g Keton wurden in 50 ccm trockenem Benzol heiß gelöst und mit 2,8 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) etwa 35 Minuten lang gekocht. Die Lösung färbt sich sofort braun und scheidet braune Flocken ab. Nun wurde auf Eiswasser gegossen, etwas mit Petroläther (Siedep. 40—60 °), der die Trennung der Schichten begünstigt, versetzt und mit kaltem Wasser, dann mit Bicarbonatlösung gut ausgewaschen. Nach kurzem Schütteln mit Calciumchlorid wird die Benzollösung abgegossen, mit frischem Calciumchlorid versetzt und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nun wird die überschüssige Salzsäure an der Pumpe abgesaugt. Die Lösung bleibt längere Zeit über dem Trockenmittel stehen, wobei sie sich etwas dunkler färbt. Nach dem Abfiltrieren unter Feuchtigkeitsabschluß wird das Lösungsmittel unter gelindem Erwärmen (35 °) im Vakuum abgesaugt; es hinterbleibt eine dunkelbraune Schmiere, die mit Petroläther (Siedep. 40—60 °) überschichtet wird, jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Eine Probe in konzentrierter Schwefelsäure gelöst zeigt eine blauviolette Farbreaktion.

Auch mit Oxalylchlorid war ein kristallisiertes Produkt nicht zu erhalten. Ebenso war ein Versuch, das Quecksilberkomplexsalz des Ketochlorids darzustellen, über welches das Chlorid hätte gereinigt werden können, erfolglos.

## Einwirkung von Natriummethylat auf das Chlorid.

### a) Bildung des Methyläthers.

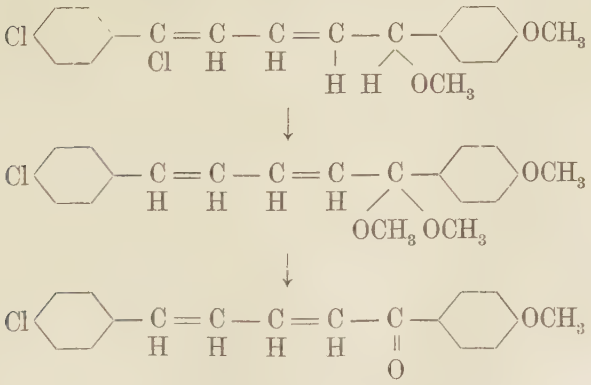


Das rohe, aus 5 g Keton gewonnene Chlorid wurde in etwas Äther gelöst und in 100 ccm einer 0,5 %igen Natriummethylatlösung (ca. 1 Mol.) gegeben. Eine Probe von 10 ccm dieser Lösung, die den Methyläther enthielt, wurde in Wasser gegossen und das Reaktionsprodukt in üblicher Weise isoliert. Er hinterbleibt als gelbes Öl, das nicht kristallisierte und das mit Schwefelsäure die gleiche blauviolette Farbreaktion wie das Chlorid gab.

Verseifung des p-Methoxycinnamyliden-p-Chloracetophenons.

Der ölige Methyläther wurde in Methylalkohol aufgenommen und mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach ca. 24 Stunden scheiden sich gelbbraune Kristalle ab, die bei 152° schmelzen. Sie bildeten aus Essigester einmal umkristallisiert goldgelbe Nadeln, die bei 156—157° schmolzen. Mischprobe mit p-Methoxycinnamyliden-p-Chloracetophenon (156°). Beide Ketone gaben die identische rotviolette Schwefelsäurereaktion.

**b) Überführung in das Acetal des p-Chlorcinnamyliden-p-Methoxyacetophenons.**



Die Reaktion, die in allen untersuchten Fällen keine Schwierigkeiten bot, verläuft hier nur sehr wenig glatt, so daß die Ausbeuten an dem zu erwartenden Acetal erheblich schlechtere

waren, als selbst mit Rücksicht darauf erwartet werden mußte, daß keine Zwischenprodukte gereinigt werden konnten. Es hängt dies wohl damit zusammen, daß, wie im theoretischen Teil besprochen wurde, die Acetalbildung bei zweifach methoxylierten Ketonen beinahe immer versagt.

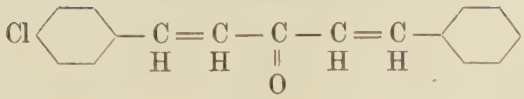
Die alkoholische Lösung, welche den Methyläther enthielt und der zur Untersuchung desselben 10 ccm entnommen waren, wurde mit 10 ccm Methylalkohol aufgefüllt, durch Zusatz von 20 ccm 5 %igem Methylat auf eine Konzentration von 1 % gebracht und 2 Tage am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit zeigte die Schwefelsäurereaktion ein schmutziges Rotbraun. Das Reaktionsprodukt wurde in üblicher Weise unter peinlichem Fernhalten von Säure isoliert und als ein braunes Öl erhalten, das mit konzentrierter Schwefelsäure eine rotorange Farblösung gab.

### Verseifung zu p-Chlorcinnamyliden-p-Methoxyacetophenon.

Die Verseifung bot hier Schwierigkeiten, weil das in dem Öl vorhandene Acetal offenbar stark verunreinigt war. Sie gelang aber auf folgende Weise:

Das braune Öl (3,5 g) wurde in so viel Eisessig gelöst, daß in der Kälte keine Trübung erfolgte, und blieb nach Zugabe von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure 2 Tage stehen. Es hatten sich braune Kristalle abgeschieden (0,3 g), die bei 137—138° schmolzen. Die Eisessiglösung wurde jetzt in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther entsäuert, über Kaliumcarbonat getrocknet und eingeengt. Nach einiger Zeit fielen weitere 0,4 g des Ketons vom Schmelzp. 136°. Die vereinigten Kristalle kristallisierten aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 138° schmolzen. Die aus der Eisessigmutterlauge isolierte Menge schmolz nach einmaligem Umkristallisieren etwas tiefer (Schmelzpunkt 136—137°), war aber vollkommen identisch. Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und Mischproben (Schmelzpunkt 138—139°) zeigten, daß das erhaltene Keton mit p-Chlorcinnamyliden-p-Methoxyacetophenon identisch war.

### p-Chlor-Dibenzalaceton.

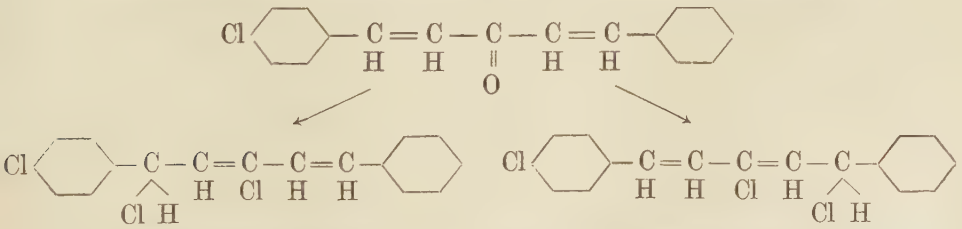


4,74 g p-Chlorbenzaldehyd und 5 g Benzalaceton werden nach der für p-Anisyliden-p-Chloracetophenon gegebenen Vorschrift kondensiert. Das Keton fällt zunächst als gelbes Öl, das durch kräftiges Schütteln zum Erstarren gebracht werden kann. Nach ca. 2 Stunden ist die Flüssigkeit zu einem dicken gelben Brei erstarrt, der abgenutscht, mit verdünntem Alkohol gut ausgewaschen und getrocknet wird. Das Keton kristallisiert aus Äthylalkohol, worin es in der Wärme verhältnismäßig leicht löslich ist, in schönen, feinen, hellgelben Nadeln. Ausbeute 7 g, Schmelzp. 134°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich dies Keton mit orangegelber Farbe.

0,2325 g gaben 0,6462 g $CO_2$ und 0,1008 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{17}H_{13}OCl$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 75,98 | 75,80 |
| H = 4,84 | 4,85 |

### Einwirkung von Oxalylchlorid auf p-Chlordibenzalaceton.



10 g Keton werden mit 40 ccm trockenem Äther überschichtet und mit 6 g Oxalylchlorid (Theorie 4,9 g) unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß am Rückflußkühler gelinde erwärmt. Es setzt sofort eine träge Gasentwicklung ein; die Lösung färbt sich hellgelb, nach längerem Erwärmen gelbbraun; nach etwa 4 Stunden hat sich das Keton völlig gelöst. Nun wird noch ca. 30 Minuten stärker erwärmt und nach dem Erkalten der Äther im Vakuum

abdestilliert. Das zurückbleibende braune Öl erstarrte erst, als es mit Petroläther überschichtet, längere Zeit eingekühlt und mit einem Kristall des Ketochlorids von p-Dichlor-Dibenzalaceton[1]) geimpft wurde. Die feste braune Masse wurde zerkleinert, mit niedersiedendem Petroläther angerieben, ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 9 g, Schmelzpunkt 66°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Chlorid mit karminroter Farbe, der Ablauf ist blau. Die Reinigung war überaus mühsam: 5 g wurden in der Wärme in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Petroläther (Siedep. 40—60°) versetzt, wobei sofort eine ölige Trübung entsteht, und längere Zeit stehen gelassen. Hierauf wird mit Tierkohle ausgeschüttelt, unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum zur Hälfte eingeengt. Nach längerem Stehen in der Kälte scheiden sich weißgelbe Kristallwarzen aus, die bei ca. 65° sintern und bei ca. 73° schmelzen. Ausbeute nur 1,3 g. Das so erhaltene Chlorid wird nun in Petroläther (Siedep. 40—60°) in der Hitze gelöst und bleibt etwa eine Stunde stehen. Von etwas ausgeschiedenem braunem Öl wird abgegossen, eingeengt und über Nacht in Kältemischung eingekühlt. Es scheiden sich weißgelbe Kristallwarzen aus, die bei 70° sintern, bei 80—82° schmelzen. Die Kristalle wurden abermals heiß in Petroläther (Siedep. 40—60°) gelöst und blieben so lange stehen, bis sich etwas Chlorid abgeschieden hatte. Aus der hiervon abgegossenen Lösung kristallisierten bei längerem Stehen weißgelbe Kristalle, die bei ca. 73° sinterten, bei 80—82° schmolzen.

Die Chlorbestimmung zeigt, daß die unscharfen Schmelzpunkte wohl nicht durch andersartige Verunreinigungen bedingt sind.

0,2081 g gaben 0,2764 g AgCl.

| Berechnet für $C_{17}H_{13}Cl_3$: | Gefunden: |
|---|---|
| Cl = 32,92 | 32,86 |

Es ist daher wohl anzunehmen, daß wir es hier nicht mit einem einheitlichen Chlorid zu tun haben, sondern daß ein Ge-

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 39, 2998.

misch zweier isomerer Chloride des p-Chlor-Dibenzalacetons vorliegt, deren Entstehung nebeneinander durch die unsymmetrische Formel des Ketons sich erklärt. Den beiden Chloriden kämen die eingangs gegebenen Formeln zu. Eine genaue Untersuchung verbot sich durch die ungünstigen Eigenschaften des Chlorids und die dadurch bedingte schlechte Ausbeute an reinen Produkten.

Da durch Umkristallisation keine Trennung der isomeren Chloride erzielt werden konnte, versuchte ich noch auf folgendem Wege dies Ziel zu erreichen:

10 g rohes Chlorid werden in wenig reinem, trockenem Äther gelöst und so lange mit einer konzentrierten Lösung von Quecksilberchlorid in trockenem Äther versetzt, bis keine grünglänzenden Kristalle mehr ausfielen. Die Kristalle wurden mit Äther und Petroläther (Siedep. 25—40°) gut ausgewaschen, auf Ton abgepreßt, im Exsikkator getrocknet und pulverisiert (5 g). Sie zeigen mit konzentrierter Schwefelsäure die Farbreaktion des Chlorids.

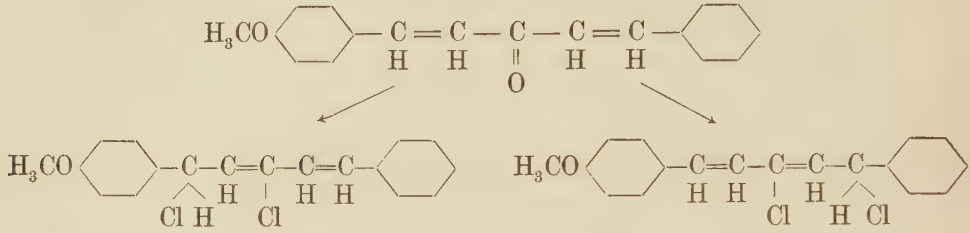
### Zersetzung des Komplexsalzes mit Natriumchloridlösung.

Dieses schwarze Pulver wurde im Scheidetrichter mit Benzol- und Petroläther überschichtet und mit einer konzentrierten Kochsalzlösung längere Zeit tüchtig durchgeschüttelt, bis alles gelöst war. Dann wurde mit Bicarbonatlösung entsäuert. Die Benzollösung, die das Chlorcarbinol enthalten muß, wurde kurz mit Chlorcalcium geschüttelt und in der üblichen Weise über frischem Chlorcalcium mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, wobei sich die Lösung dunkelgelb färbte; sie wurde in der früher beschriebenen üblichen Weise aufgearbeitet. Das zurückbleibende braune Öl erstarrte, als es in der oben beschriebenen Weise geimpft und weiter behandelt wurde, zu einer gelbbraunen Masse, die zerdrückt, mit Petroläther (Siedep. 40—60°) angerieben und ausgewaschen wurde. Das abfiltrierte und getrocknete Chlorid sinterte bei 64° und schmolz bei ca. 74—78°. Die Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure ist dieselbe wie die des Chlorids, von dem ausgegangen worden war.

Die Hoffnung, daß vielleicht nur eines der beiden Chloride durch Quecksilberchlorid gefällt werde, die nach der verschiedenen

Dissoziation solcher Quecksilberchlorid-Additionsprodukte durchaus nicht ausgeschlossen war, hatte sich also nicht erfüllt.

## Einwirkung von Oxalylchlorid auf p-Methoxy-Dibenzalaceton.



Zu 5 g Keton[1]) vom Schmelzp. 96,5° und 20 ccm reinem, trockenem Äther wurden unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluß 2,5 ccm Oxalylchlorid gegeben. Schon in der Kälte beginnt sich das Keton unter geringer Gasentwicklung zu lösen, und bei gelindem Erwärmen hat sich in etwa einer Stunde alles gelöst. Nun wird noch einmal kräftig aufgekocht.

a) Weißes Nebenprodukt unbekannter Konstitution.

Beim Erkalten fiel ein weißer, feinkristalliner Körper aus (etwa 1 g). Dieser wurde abfiltriert, mit Äther gut ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet. Er färbt sich bei 120° hellgelb, beginnt bei 124° zu sintern und schmilzt bei 127° unter gelinder Gasentwicklung, wobei er sich dunkelbraun färbt. Zur Reinigung wird er in Benzol gelöst und mit so viel Petroläther versetzt, bis eine ölige Trübung entsteht. Nun wird die Lösung unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß sich selbst überlassen; nach einiger Zeit haben sich feine weiße Kristalle abgeschieden, die mit Benzol gut ausgewaschen und dann im Exsikkator über Schwefelsäure und Alkali getrocknet werden. Der Körper sintert jetzt bei 126° und schmilzt bei 129° unter geringer Gasentwicklung und Braunfärbung. Ausbeute 0,7 g.

---

[1]) C. 1902 (2) 1113; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 35, 3022.

0,1834 g gaben 0,4924 g $CO_2$ und 0,0910 g $H_2O$,
0,1928 g „ 0,0959 g AgCl,
0,3010 g „ 0,1482 g AgCl.

| Ber. für $C_{18}H_{16}OCl_2$: | Gefunden: | Ber. für $C_{18}H_{15}OCl_2+C_{18}H_{16}O_2$: |
|---|---|---|
| C = 67,71 | 73,22 | 74,10 |
| H = 5,01 | 5,51 | 5,48 |
| Cl = 22,26 | 12,30<br>12,18 | 12,17 |

Aus diesen Analysen dürfte klar hervorgehen, daß wir es hier nicht mit einem zweiten Ketochlorid des p-Methoxy-Dibenzalacetons, wie wir hofften, zu tun haben, sondern mit einem anderen Körper, dessen Konstitution ich mir nicht deuten kann. Da ich zuerst annahm, dieser weiße Körper könnte aus einer Verunreinigung des Ketons entstanden sein, machte ich mir die Eigenschaft des Ketons, mit Quecksilberchlorid Komplexsalze zu bilden, zur Reinigung zunutze:

5 g Keton wurden in Äther gelöst und hierzu eine Lösung von 5,5 g Quecksilberchlorid in Äther gegeben und ein Salzsäurestrom hindurchgeleitet. Sofort fiel ein rotbrauner Niederschlag, der abfiltriert, mit Äther gut ausgewaschen und getrocknet wurde. Dieses Komplexsalz wurde gepulvert, im Scheidetrichter mit Äther überschichtet und einigemal mit Kochsalzlösung gut ausgeschüttelt, wobei es sich löste und den Äther gelb färbte. Der über Kaliumcarbonat getrocknete Äther wird im Vakuum vertrieben, wobei sich gelbe Kristalle ausschieden. Das so erhaltene Keton zeigte aber den gleichen Schmelzp. 96,5° und gab beim Behandeln mit Oxalylchlorid den gleichen Körper.

Berücksichtigt man, daß die Chloride leicht ein geringes Zuwenig an Kohlenstoff geben, so stimmen die Analysen noch am besten auf die Annahme, daß wir es mit einer molekularen Verbindung von Keton und Ketochlorid zu tun haben, für die allerdings bis jetzt die Analogie fehlt und bei der vor allem schwer zu verstehen ist, warum sie bei dem reichlich vorhandenen Oxalylchlorid nicht vollständig in Ketochlorid übergeht. Man müßte schon annehmen, daß sie sich von einem dimolekularen polymeren Keton ableitet, dessen eine C=O-Gruppe von Oxalylchlorid nicht

angegriffen wird. Dagegen ließen sich die Reaktionen des Körpers mit dieser Annahme in Einklang bringen. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit indigoblauer Farbe (vgl. Ketochlorid). Es würde sich also das Molekül Keton dabei nicht bemerkbar machen, was gegen eine einfache Molekularformel spricht.

Verseifung zu p-Methoxy-Dibenzalaceton: 1 g wurde in der Hitze in Eisessig gelöst, wobei sich die Lösung zuerst grün, dann rotbraun färbte. Nach Zugabe von etwa 4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure wurde die Lösung hellrot, und die Farbreaktion einer Probe mit konzentrierter Schwefelsäure war nicht mehr blau, sondern orangerot wie die des Ketons. Die essigsaure Lösung wurde mit Wasser gefällt, ausgeäthert, der Äther gut entsäuert und über Kaliumcarbonat getrocknet. Als Rückstand blieb ein gelbes Öl, das in Methylalkohol aufgenommen wurde. Nach kurzer Zeit schieden sich gelbe Nadeln aus, die bei 94 bis 95° schmolzen, mit konzentrierter Schwefelsäure die orangerote Farbreaktion des p-Methoxy-Dibenzalacetons zeigten und durch die Mischprobe (Schmelzp. 95°) mit diesem Keton identifiziert wurden.

b) Ketochlorid des p-Methoxy-Dibenzalacetons.

Die von dem schwerlöslichen weißen Körper filtrierte ätherische Lauge wird nach Zugabe von etwas Petroläther im Vakuum abdestilliert. Dabei scheidet sich ein gelbbrauner Kristallbrei ab, der mit Petroläther (Siedep. 40—60°) gut ausgewaschen wird und der bei ca. 58° schmilzt.

Zur Reinigung wird das rohe Produkt in Schwefelkohlenstoff warm gelöst und mit so viel Petroläther (Siedep. 40—60°) versetzt, daß eine ölige Trübung entsteht, die durch trockene Tierkohle aufgenommen wird. Die unter Feuchtigkeitsabschluß filtrierte hellgelbe Lauge wird etwas im Vakuum eingeengt und bleibt längere Zeit stehen. Es scheiden sich gelbbraune Kristalle aus, die nochmals der gleichen Behandlung mit Tierkohle unterworfen werden. Die hellgelbe Lösung darf sich mit weiterem Petroläther nun nicht mehr trüben; sie wird im Vakuum eingeengt und eingekühlt. Nach längerer Zeit haben sich weiße Kristallwarzen abgeschieden, die bei 68° schwach sintern und

bei 73° schmelzen. Schwefelsäure färbt sich damit prächtig indigoblau ohne Fluoreszenz und Dichroismus.

0,1989 g gaben 0,4931 g $CO_2$ und 0,0908 g $H_2O$.
0,1916 g „ 0,1715 g AgCl.

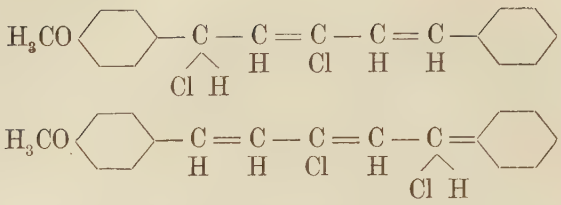
| Berechnet für $C_{18}H_{16}OCl_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 67,71 | 67,61 |
| H = 5,01 | 5,07 |
| Cl = 22,26 | 22,14 |

Komplexverbindungen des Ketochlorids mit Quecksilberchlorid: 5 g Chlorid (Schmelzp. 56—58°) werden in trockenem Äther gelöst und mit einer gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid in trockenem Äther so lange versetzt, bis kein schwarzer Niederschlag mehr auffällt. Dieser schwarze kristalline Niederschlag wird unter Feuchtigkeitsausschluß mit Äther gut ausgewaschen und abfiltriert. Ausbeute 8 g. Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure indigoblau, wie die des freien Ketochlorids.

Rückverwandlung in das Ketochlorid über das Chlorcarbinol: Da sich beim Schütteln mit Benzol und Kochsalzlösung das Komplexsalz nur sehr schwer zersetzte, mußte die Zersetzung unter Verwendung eines Gemisches von Äther und Petroläther durchgeführt werden. Das Carbinol ging mit gelbbrauner Farbe in Lösung. Diese wird mit Natriumbicarbonatlösung entsäuert, über Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wurde im Benzol aufgenommen und in der üblichen Weise mit trockener Salzsäure in das Ketochlorid zurückverwandelt.

Das zurückbleibende braune Öl erstarrt mit Petroläther überschichtet beim Impfen mit dem Chlorid von p-Methoxy-Dibenzalaceton (Schmelzp. 73°) zu einer Kristallmasse, die mit Petroläther (Siedep. 40—60°) angerieben und ausgewaschen wurde und die bei 65° schmolz. Eine Mischprobe mit dem Chlorid (68°) und die indigoblaue Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure zeigten, daß es damit identisch war.

Ich hatte gehofft, daß von den zwei möglichen Chloriden



nur das eine, dessen — CHCl — Gruppe dem methoxylierten Kern benachbart war, mit Quecksilberchlorid reagieren würde und so vielleicht eine eventuelle Trennung zu erwarten sein könnte.

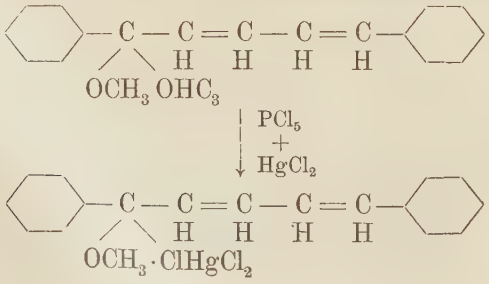
Verseifung zu p-Methoxy-Dibenzalaceton.

1 g Chlorid wurde in Eisessig in der Hitze gelöst; dabei färbt sich die Lösung braun. Nach Zugabe von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bleibt sie kurze Zeit stehen, bis eine Probe mit konzentrierter Schwefelsäure eine orangegefärbte Farbreaktion gibt. Die essigsaure Lösung wird nun in Wasser gegossen und das gebildete Keton in üblicher Weise mit Äther isoliert. Es hinterbleibt in gelbbraunen Kristallen, die mit Methylalkohol angerieben werden. Schmelzp. 94°. Mischprobe mit p-Methoxy-Dibenzalaceton (Schmelzp. 95°). Konzentrierte Schwefelsäure wird orangerot gefärbt.

---

## Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Acetale des Benzophenons, Benzalacetophenons und Cinnamylidenacetophenons.

### Derivate des Cinnamylidenacetophenons.



Zu einer Lösung von 1 g Acetal[1]) (1 Mol.) Schmelzp. 60—60,5° in trockenem Benzol wird unter Umschwenken eine solche von 0,75 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) in trockenem Benzol gegeben, wobei sich die Lösung erwärmt und schwach rosa färbt. Nun läßt man zu dieser Lösung eine solche von 0,96 g Quecksilberchlorid (1 Mol.) in trockenem Äther unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß aus einem Tropftrichter langsam unter Schütteln zutropfen. Es fällt ein roter, zunächst öliger, dann amorpher Körper aus, der nach längerem Stehen kristallin wird und sich gut absetzt. Unter peinlichstem Feuchtigkeitsauschluß wird abfiltriert, mit Äther und Petroläther (Siedep. 25—40°) gut ausgewaschen und im Exsikkator über Calciumchlorid, Kali und Paraffin getrocknet. Das rote Komplexsalz, das bei ca. 110° unter träger Gasentwicklung schmilzt, konnte aus keinem Lösungsmittel umkristallisiert werden und wurde daher bald nach der Darstellung analysiert. Eine Probe in konzentrierter Schwefelsäure gelöst zeigt die tieforange Farbreaktion des Acetals bezw. des Ketons.

I. { 0,2703 g gaben 0,1127 g HgS
   { 0,2318 g „ 0,1740 g AgCl

II. { 0,3040 g „ 0,1279 g HgS
    { 0,2469 g „ 0,1779 g AgCl

| Berechnet für $C_{17}H_{14}OCH_3ClHgCl_2$: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| Hg = 36,0 | 35,93 | 36,25 |
| Cl = 19,2 | 18,57 | 17,81 |

Die beiden Analysen beziehen sich auf Substanzen verschiedener Darstellung.

Zur Quecksilberbestimmung wurde die Substanz mit Alkohol befeuchtet und durch Erwärmen mit Wasser zersetzt. Das dabei gebildete Keton (Schmelzp. 102°, Mischprobe mit Cinnamylidenacetophenon 102°) wurde nach längerem Stehen filtriert und das

[1]) Annalen 393, 306. Beim Arbeiten mit Acetalen ist ein peinlicher Säureauschluß unbedingt erforderlich. So habe ich z. B. alle Gefäße usw. stets vor dem Trocknen mit Ammoniak ausgeschwenkt, was sehr zu empfehlen ist.

Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Chlorbestimmung erfolgte durch Glühen mit Kalk.

In den Mutterlaugen konnte kein überschüssiges Quecksilber mehr nachgewiesen werden, dagegen erzeugte erneuerte Zugabe von Quecksilberchlorid sofort eine neue Fällung, wenn bei der Darstellung etwas weniger wie 1 Mol. Quecksilberchlorid zugesetzt wurde. Das gefällte Komplexsalz erwies sich als phosphorfrei.

Bei der Darstellung dieser Komplexsalze ist es nötig, die Quecksilberchloridlösung zu dem Umsetzungsprodukt des Acetals mit Phosphorpentachlorid hinzutropfen zu lassen, da bei umgekehrtem Verfahren leicht bei der Analyse zuviel Quecksilber und Chlor gefunden werden. Dies dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß das Komplexsalz, das zunächst als Öl fällt, etwas Quecksilberchlorid einschließt. Auf so hergestellte Präparate beziehen sich die folgenden Analysen, die sich auf verschiedene Substanzen beziehen.

I. 0,3871 g gaben 0,2025 g HgS
0,2107 g „ 0,1743 g AgCl
II. 0,3110 g „ 0,1510 g „

| Berechnet für $C_{17}H_{14}OCH_3ClHgCl_2$: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|
| Hg = 36,0 | 45,08 | 42,62 |
| Cl = 19,2 | 20,47 | |

## Komplexverbindung mit Phosphorpentachlorid.

Sie fällt sofort als rotes Öl, wenn man zu der Lösung von 1 g Acetal in Benzol eine Lösung von 1,5 g Phosphorpentachlorid (= 2 Mol.) in Benzol hinzugibt. Durch Reiben mit einem Glasstab kann es bald zur Kristallisation gebracht werden. Es dürfte sich hier wohl um ein Phosphorpentachloridkomplexsalz handeln. Man beobachtet diese Komplexverbindung zuweilen auch im ersten Augenblick, wenn man mit nur 1 Mol. Phosphorpentachlorid arbeitet, doch verschwindet sie rasch, indem sie mit noch unverändertem Acetal beim Schütteln sich umsetzt.

Gab ich diesen roten Körper in Wasser, so verschwand bald die rote Farbe und ein Körper blieb ungelöst, der bei 102—103°

schmolz und der durch die Mischprobe (Schmelzp. 103°) als Cinnamylidenacetophenon identifiziert werden konnte.

## Bildung der Komplexverbindungen aus Acetal und Salzsäuregas.

0,5 g Acetal wurden in Benzol gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g Quecksilberchlorid in Benzol versetzt; dann wurde ein trockener Salzsäurestrom hindurchgeleitet. Die Lösung erwärmt sich etwas, und bald fällt ein rotes Öl aus, das durch Reiben zur Kristallisation gebracht werden konnte und das mit dem mit Hilfe von Phosphorpentachlorid dargestellten Komplexsalz identisch zu sein scheint. Ebenso fiel dies rote Komplexsalz, wenn ich etwas Acetal in Benzol löste, hierzu eine Quecksilberchloridätherlösung und dann etwas Oxalychlorid hinzugab.

Aus dem Keton selbst konnte ich keine Komplexverbindung darstellen; ich versuchte es unter folgenden Bedingungen: 1. mit Quecksilberchlorid, Salzsäuregas und Phosphoroxychlorid; 2. mit Quecksilberchlorid und Phosphorpentachlorid.

## Rückbildung von Acetal aus dem Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid.

### a) Einwirkung von Methylat auf das rote Quecksilberchloridkomplexsalz.

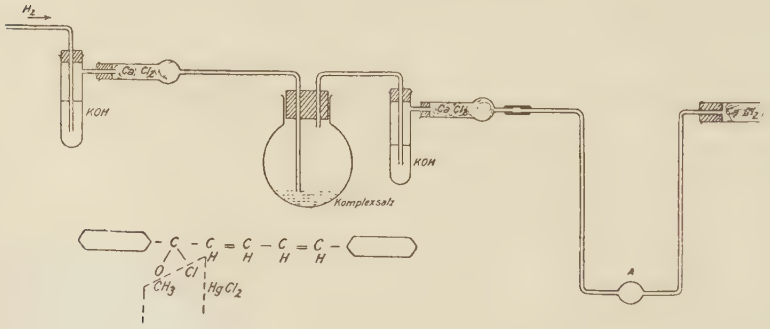
2 g rotes Komplexsalz werden mit überschüssiger Natriummethylatlösung verrieben, wobei sich das Komplexsalz sofort entfärbt. Nun wird diese Lösung in Kochsalzlösung gegossen, ausgeäthert, gut mit Kochsalzlösung und Wasser ausgewaschen und über Kaliumkarbonat getrocknet. Nachdem der Äther im Vakuum abdestilliert ist, bleibt ein gelbes Öl zurück, das mit Methylalkohol überschichtet und mit einer Spur Acetal geimpft wird. Sofort erstarrt das gelbe Öl zu einem hellgelben Brei, der mit Methylalkohol angerieben und abfiltriert wird. Ausbeute 0,5 g, Schmelzp. 57—58°. Mischprobe mit dem Acetal des Cinnamylidenacetophenons Schmelzp. 59°. Einmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol steigerte den Schmelzpunkt auf 62—63°.

b) Einwirkung von Methylalkoholat auf das Umsetzungsprodukt von Acetal und Phosphorpentachlorid in Benzol.

1 g Acetal wird, wie oben beschrieben, in Benzol mit 0,75 g Phosphorpentachlorid umgesetzt und diese Lösung direkt in überschüssige Methylatlösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Auch auf diesem Wege konnte wieder das Acetal des Cinnamylidenacetophenons zurückgewonnen werden. Ausbeute 0,8 g, Schmelzp. 61°.

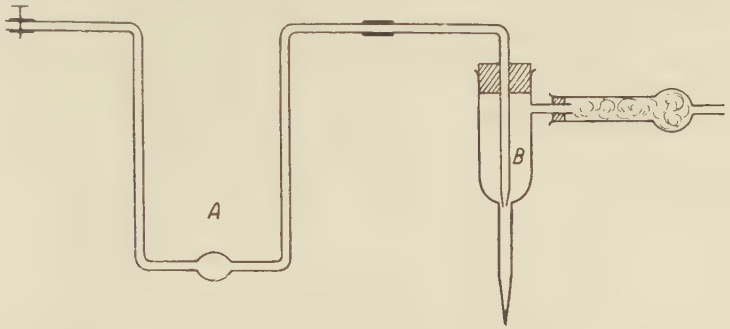
## Abspaltung von Chlormethyl aus dem Quecksilberchloridkomplexsalz in der Hitze.

Die Zersetzung des Komplexsalzes erfolgt in nachstehender Apparatur, aus der vor der Zersetzung die Luft durch Wasserstoff verdrängt und durch die während der Zersetzung ein schwacher Wasserstoffstrom geleitet wird.




5 g Komplexsalz werden im Kölbchen auf etwa 120° erhitzt, wobei es sich unter Gasentwicklung zersetzt und zu einer braunen Schmiere zusammenschmilzt, die nach dem Erkalten erhärtet und aus der kein Keton mehr zurückgewonnen werden konnte. Das Gas wird durch verdünnte Kalilauge, um etwa entstehende Salzsäure zu neutralisieren, dann durch ein Chlorcalciumröhrchen und schließlich in das durch Kohlensäureäther stark gekühlte U-förmige Rohr A, das unten zu einer kleinen Kugel ausgeblasen ist, geleitet, worin sich eine wasserhelle,

klare Flüssigkeit abschied. Um diese Flüssigkeit mit Chlormethyl zu identifizieren, wurde zunächst der Siedepunkt bestimmt. Das U-förmige Rohr wurde von der Apparatur getrennt und auf der einen Seite verschlossen. Auf der anderen Seite wird ein Röhrchen mit unten ausgezogener Kapillare — die nachher als Siedepunktsröhrchen verwendet wird — angebracht, wie nachstehende Zeichnung zeigt.




Wenn dieses Röhrchen B stark eingekühlt ist, wird bei der Röhre A die Kohlensäure entfernt; bald beginnt die Flüssigkeit zu sieden und sich wieder in der Kapillare zu verdichten. Diese wird abgeschnitten und an einem Thermometer in Alkohol, der auf ca. — 40° abgekühlt war, wie bei einer gewöhnlichen Schmelzpunktbestimmung langsam erwärmt. Um Siedeverzug zu vermeiden, wird in die Flüssigkeit in der Kapillare eine äußerst feine Glaskapillare gebracht. Die Flüssigkeit begann bei — 24° scharf wegzusieden. Zur weiteren Identifizierung diente die grüne Flamme, die sofort auftrat, wenn ein mit den Dämpfen der Flüssigkeit beladener Luftstrom in die Flamme eines Bunsenbrenners geblasen wurde.

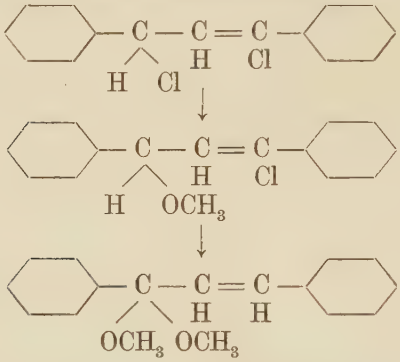
### Einwirkung von überschüssigem Phosphorpentachlorid auf das Acetal in der Wärme.

Eine Lösung von Acetal in Benzol wird mit einer Benzollösung von überschüssigem Phosphorpentachlorid versetzt, wobei zunächst sofort ein rotes Öl, das oben erwähnte Komplexsalz, mit Phosphorpentachlorid ausfällt. Wird jetzt auf dem Wasserbad

unter Feuchtigkeitsausschluß gekocht, so geht das rote Öl wieder in Lösung. Nach einiger Zeit wird eine Probe herausgenommen, in der üblichen Weise isoliert und mit konzentrierter Schwefelsäure auf ihre Farbreaktion geprüft, die nun nicht mehr die orangerote des Cinnamylidenacetophenons, sondern die violette seines Ketochlorides ist. In der Wärme hat also das Phosphorpentachlorid aus dem Acetal das Ketochlorid offenbar zurückgebildet.

## Derivate des Benzalacetophenons.

### Acetal des Benzalacetophenons.



Das bisher noch unbekannte Acetal wurde aus dem Ketochlorid über die von Straus angegebenen Zwischenstufen erhalten:

10 g Benzalacetophenonchlorid[1]) (Schmelzp. 37—38°) werden in wenig trockenem Äther gelöst und in 75 ccm einer 2%igen Methylatlösung (= 1 Mol.) gegossen; es fällt sofort Kochsalz. Eine Probe zeigt die unveränderte blaurote Schwefelsäurereaktion des Ketochlorids. Nach Hinzugabe von weiteren 90 ccm 5%igem Methylat, wodurch der Gehalt an unverbrauchtem Natrium auf etwa $2^1/_2$% gebracht wird, wird der zur Lösung verwandte Äther abdestilliert und die ganze Lösung 72 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure, die in üblicher Weise geprüft wird, zeigt nicht mehr die

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 42, 3975.

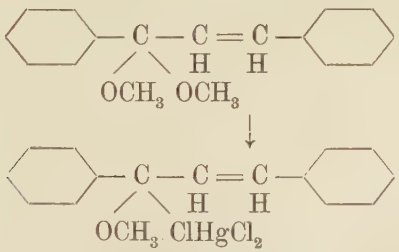
rotblaue Farbe des Chlorids, sondern die intensiv gelbe des Ketons. Nun wird die Lösung in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Äther wird gut mit Wasser ausgewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und abgesaugt. Es bleibt ein gelbgefärbtes Öl zurück, das im Vakuum destilliert wurde und dessen Hauptfraktion bei 14 mm Druck bei 192° als klare Flüssigkeit übergeht, die in Kältemischung bald zu schönen, weißen Kristallen erstarrt. Das Acetal kristallisiert aus Methylalkohol, worin es sich in der Wärme leicht löst, in prächtigen, schneeweißen Nadeln. Schmelzp. 46—46½°.

0,2058 g gaben 0,6055 g $CO_2$ und 0,1285 g $H_2O$.

| Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 80,32 | 80,24 |
| H = 7,08 | 6,93 |

Verseifung zu Benzalacetophenon: 0,5 g Acetal wurden in etwas Alkohohl gelöst und blieben nach Zugabe von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure längere Zeit stehen. Das in üblicher Weise mit Äther isolierte Reaktionsprodukt hinterblieb in schwachgelben Kristallen, die bei 54° schmolzen. Mischprobe mit Benzalacetophenon: 55°. Ebenso ist die gelbe Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure identisch.

**Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Quecksilberchlorid auf das Acetal.**




1 g Acetal wird in trockenem Benzol gelöst und mit einer Lösung von 0,82 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) in Benzol versetzt, wobei sich die Lösung schwach erwärmt und schwachgelb färbt. Nun läßt man unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß

eine Lösung von 0,9 g Quecksilberchlorid in trockenem Äther unter dauerndem Umschwenken zutropfen; sofort fällt ein gelber, fein verteilter Körper, der nach längerem Stehen kristallin wird. Er wird unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit abfiltriert, mit Äther und Petroläther (Siedep. 25—40°) gut ausgewaschen und im Exsikkator über Chlorcalcium, Kali und Paraffin getrocknet. Eine Probe mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt die gelbe Farbreaktion des Acetals.

Da der gelbe Körper, der bei ca. 100° unter träger Gasblasenentwicklung schmilzt, nicht umkristallisiert werden konnte, wurde er so wie eben erhalten analysiert.

0,4545 g gaben 0,1969 g HgS
0,2637 g „ 0,2085 g AgCl.

| Berechnet für $C_{15}H_{12}OCH_3ClHgCl_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| Hg = 37,77 | 37,33 |
| Cl = 20,11 | 19,56 |

## Komplexverbindung mit Phosphorpentachlorid.

0,5 g Acetal werden in trockenem Benzol gelöst und mit einer Lösung von überschüssigem Phosphorpentachlorid in Benzol versetzt; es fällt ein gelbes Öl, das beim Reiben mit einem Glasstab zu einem gelben, amorphen Körper erstarrt.

Hier dürfte es sich wohl wieder um ein Phosphorpentachloridkomplexsalz handeln.

## Rückverwandlung in das Acetal.

a) Einwirkung von Methylat auf das gelbe Quecksilberkomplexsalz.

1 g gelbes Komplexsalz wurde mit überschüssiger Methylatlösung verrieben. Dann wurde, wie bei dem Acetal des Cinnamylidenacetophenons, aufgearbeitet. Es bleibt ein hellgelbes Öl zurück, das mit wenig Methylalkohol überschichtet und mit einer Spur Acetal geimpft wird. Sofort scheiden sich weiße Kristalle aus, die nach dem Auswaschen mit eiskaltem Methylalkohol bei ca. 42° schmelzen und die mit Phosphorpentachlorid und Queck-

silberchlorid wieder das gelbe Komplexsalz geben. Mischprobe mit Benzalacetophenonacetal: 45°.

b) Einwirkung von Methylat auf das Umsetzungsprodukt von Acetal und Phosphorpentachlorid in Benzol.

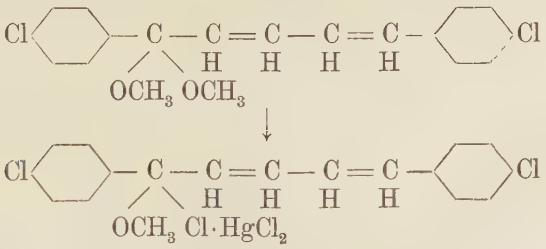
1 g Acetal wird in Benzol, wie oben beschrieben, mit 0,82 g Phosphorpentachlorid versetzt und diese Lösung direkt in überschüssige Methylatlösung gegossen und wie oben aufgearbeitet. Auch hier konnte wieder das Acetal (Schmelzp. 43°) zurückgewonnen werden. Mischprobe mit Benzalacetophenonacetal 45°.

## Acetal des p-p-Dichlorcinnamylidenacetophenon.

Das Acetal ist von Straus[1]) nur als Öl erhalten worden, das, nach der Verseifung zu schließen, etwa 80% reines Acetal enthalten haben dürfte. Es sollte versucht werden, ob auf dem Umwege über die Komplexverbindungen seines Umsetzungsproduktes mit Phosphorpentachlorid die Reindarstellung gelingt. Da die Derivate dieses Ketons, wie Ketochlorid,[2]) Methyläther,[3]) Carbinol[4]) relativ hoch schmelzen, so bestand die Möglichkeit, hier das Umsetzungsprodukt mit Phosphorpentachlorid kristallin zu erhalten.

In den folgenden Versuchen wurde das nach den Angaben von Straus dargestellte ölige Acetal verwendet.

### Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Quecksilberchlorid.



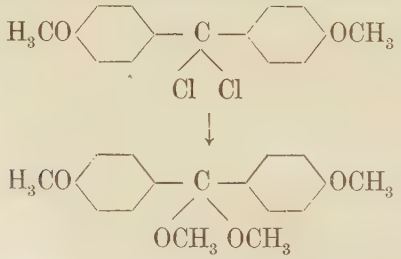
[1]) Annalen 393, 310.
[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 39, 2998.
[3]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 39, 3000.
[4]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 40, 2705.

2 g wurden in trockenem Benzol gelöst und mit einer Lösung von 0,9 g Phosphorpentachlorid in trockenem Benzol unter Umschwenken versetzt, wobei sich die Lösung schwach erwärmte und etwas dunkler färbte. Zu dieser Lösung ließ ich nun 1,2 g Quecksilberchlorid in trockenem Äther gelöst unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß langsam zutropfen. Sofort fiel ein rotbrauner Körper, der nach längerem Stehen in der üblichen Weise abfiltriert wurde. Hier gelingt die Filtration nur äußerst schwierig, da das rotbraune Komplexsalz anscheinend in solch feiner Verteilung gefallen war, daß beim Absaugen sofort alle Poren des Filters verstopft wurden. So brauchte ich zur Filtration trotz wiederholter Versuche stets mehrere Stunden; ein Auswaschen war überhaupt nicht möglich und es ließ sich nicht vermeiden, daß der sehr feuchtigkeitsempfindliche Körper zum Teil zersetzt wurde.

Daran scheiterte auch die beabsichtigte Rückverwandlung in das reine Acetal, die durch Einwirkung von Methylat auf das Komplexsalz versucht wurde.

Sie wurde in der früher beschriebenen Weise ausgeführt, aber auch bei äußerst peinlichem Säureausschluß erhielt ich stets Keton zurück (Schmelzp. 159°). Offenbar war bereits das Komplexsalz beim Trocknen durch bei der Filtration angezogene Feuchtigkeit weitgehend zersetzt.

### Acetal des pp-Dimethoxybenzophenons.




10 g Dimethoxybenzophenonchlorid[1]) (Schmelzp. 101—102°) werden in trockenem Äther gelöst und in 160 ccm einer 2%igen

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 44. 1645.

Methylatlösung unter Umschütteln gegeben. Sofort fällt unter starker Erwärmung Kochsalz aus. Nach kurzem Stehen (zirka 15 Minuten) wird das Gemisch in Wasser gegossen und ausgeäthert; der Äther wird gut mit Wasser von Alkohol befreit, über Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum abgesaugt. Es bleiben schöne, weiße Kristalle zurück, die aus Methylalkohol, worin sie sich in der Wärme verhältnismäßig schwer lösen, in prächtigen weißen Nadeln ausfallen (Schmelzp. 107—108°).

0,1134 g gaben 0,2935 g $CO_2$ und 0,0718 g $H_2O$.

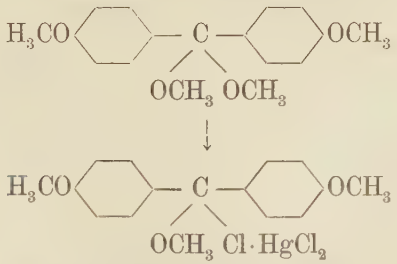
| Berechnet für $C_{17}H_{20}O_4$ | Gefunden |
|---|---|
| C = 70,59 | 70,83 |
| H = 7,09 | 6,94 |

Das Acetal löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüngelber Farbe.

### Verseifung zu pp-Dimethoxybenzophenon.

1 g Acetal wird in Alkohol gelöst und hierzu ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Nach einiger Zeit hat sich ein weißer Körper ausgeschieden, der abfiltriert und mit Methylalkohol ausgewaschen wird (Schmelzp. 141°), Mischprobe mit Dimethoxybenzophenon 142°.

### Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Quecksilberchlorid auf das Acetal.




2 g Acetal werden in trockenem Benzol gelöst und unter Umschwenken mit einer Lösung von 1,44 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) in Benzol versetzt. Die Lösung erwärmt sich schwach

und bekommt einen Stich ins Gelbe. Nun läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 1,8 g Quecksilberchlorid (1 Mol.) in trockenem Äther hinzutropfen, wobei sofort ein gelbes Öl ausfällt, das durch Reiben mit einem Glasstab zu einem amorphen Pulver erstarrt, und das nach langem Stehen unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit Äther und Petroläther (Siedep. 25—40°) gut ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet wird.

Auch dieses gelbe Komplexsalz konnte ebensowenig wie die vorher beschriebenen umkristallisiert werden und wurde daher sofort nach dem Trocknen analysiert.

I. { 0,5181 g gaben 0,2132 g HgS
   { 0,2457 g „ 0,1801 g AgCl

II. { 0,4181 g „ 0,1703 g HgS
    { 0,2557 g „ 0,1852 g AgCl

| Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2OCH_3ClHgCl_2$ | Gefunden I | Gefunden II |
|---|---|---|
| Hg = 35,49 | 35,46 | 35,03 |
| Cl = 18,90 | 18,27 | 17,91 |

Zu diesen Analysen wurden zwei verschieden dargestellte Komplexsalze verwendet.

### Einwirkung von Methylatlösung auf das Reaktionsprodukt von Acetal und Phosphorpentachlorid in Benzol.

1 g Acetal wurde in Benzol in der beschriebenen Weise mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid umgesetzt und die Lösung in überschüssige Methylatlösung gegossen. Die Isolierung des Reaktionsprodukts mit Äther ist die übliche. Nachdem der Äther im Vakuum abgesaugt, bleiben weiße Kristalle zurück (0,95 g), die aus Methylalkohol umkristallisiert werden (Schmelzpunkt 105°), Mischprobe mit Acetal 105°.

### Einwirkung von überschüssigem Phosphorpentachlorid in der Wärme.

0,5 g Acetal wurden in Benzol gelöst und mit einer Lösung von ca. 1,5 g Phosphorpentachlorid in Benzol versetzt. Sofort

fiel ein gelbes Öl, wohl das Phosphorpentachloridkomplexsalz, das sich aber beim Erwärmen wieder auflöste, wobei die Lösung langsam die Rosafarbe der Chloridlösung annimmt. Ebenso ließ die gelbbraune Farbreaktion des Chlorids auf seine Bildung schließen.

### Abspaltung von Chlormethyl in der Wärme.

In dem auf S. 52 beschriebenen Apparat werden etwa 5 g gelbes Komplexsalz im Wasserstoffstrom auf etwa 140° erhitzt. Das Salz zersetzt sich unter Gasblasenentwicklung, und in der U-förmigen, mit Äther-Kohlensäure gekühlten Vorlage scheidet sich eine wasserhelle Flüssigkeit aus, deren Siedepunkt in der beschriebenen Weise bei —24° ermittelt wurde. Die Identität mit Chlormethyl ergab sich auch daraus, daß das Gas mit grüngesäumter Flamme brannte.

Untersuchung des Rückstandes: Die im Kolben zurückgebliebene zersetzte hellbraune Masse wurde in Methylalkohol gelöst, in konzentrierte Kochsalzlösung gegossen, ausgeäthert, der Äther gut mit Kochsalzlösung ausewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nachdem der Äther im Vakuum abgesaugt, bleiben schöne, weiße Kristallschuppen zurück (Shcmelzp. 141°). Mischprobe mit pp-Dimethoxybenzophenon 141°.

### Bildung des Komplexsalzes aus Acetal und Salzsäuregas.

Etwas Acetal wurde in Benzol gelöst und hierzu eine Lösung von Quecksilberchlorid in Äther gegeben und ein trockener Salzsäurestrom hindurchgeleitet. Es fällt sofort ein gelbes Öl, das durch Reiben zur Kristallisation gebracht werden konnte und das mit dem oben beschriebenen identisch, sein dürfte.

### Einwirkung von Salzsäuregas auf das Keton und Quecksilberchlorid.

Etwas Keton wurde in Benzol gelöst, mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in Benzol versetzt und ein trockener

Salzsäurestrom hindurchgeleitet. Es fällt sofort ein gelber, kristalliner Körper, das Quecksilberkomplexsalz des Ketons.

### Ketochlorid des pp-Dimethoxybenzophenons und Quecksilberchlorid.

Zu 3 g Quecksilberchlorid (3 Mol.) in trockenem Äther wird eine Lösung von 1 g Ketochlorid (= 1 Mol.) in thiophenfreiem Benzol zugegeben. Sofort fällt ein schwammiger, brauner Niederschlag, der unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit Äther und Petroläther (Siedep. 25—40°) gut ausgewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure, Kali und Paraffin getrocknet wird.

Der Niederschlag ist äußerst voluminös, und es gelingt nur durch Arbeiten in geschlossener Apparatur, ihn unzersetzt zu erhalten, da die geringsten Spuren Feuchtigkeit ihn sofort unter Ketonbildung zersetzen.

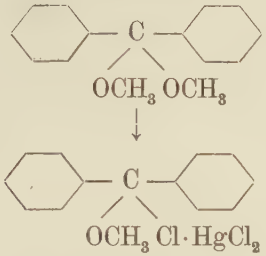
Abspaltung von Chlormethyl in der Wärme: In dem auf S. 52 angegebenen Apparat wurde das trockene Komplexsalz im Wasserstoffstrom auf etwa 160° erhitzt; es verhält sich ganz anders wie die im vorangehenden beschriebenen Komplexsalze aus den Acetalen, die sich alle bei viel niederer Temperatur zersetzen; auch ist das äußere Bild der Zersetzung ganz verschieden. Bei dieser Temperatur beginnt der hellbraune Körper zu schmelzen zu einer fuchsinroten Masse mit grünschimmernder Oberfläche. Bei ca. 170° setzt eine äußerst träge Gasentwicklung ein, und ein gelber Körper sublimiert in feinen Nadeln an den Wänden des Kolbens hoch. In der U-förmigen Röhre, die mit Ätherkohlensäure gekühlt war, hatte sich Chlormethyl als wasserhelle Flüssigkeit abgeschieden (Siedep. —24°, in der üblichen Weise bestimmt). Das Gas brannte mit grüngesäumter Flamme.

Das gebildete Chlormethyl muß unter Beteiligung einer der Methoxygruppen des Kerns entstanden sein.

Untersuchung des Zersetzungsproduktes: Aus der bei der Zersetzung zurückgebliebenen fuchsinroten Schmelze, die oberflächlich grünmetallisch schimmert, konnte trotz mancher

Versuche kein Keton zurückgewonnen werden, was nach obigem nicht zu verwundern ist.

## Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Acetal des Benzophenons.




Das Acetal[1]) des Benzophenons wurde wie das des pp-Dimethoxybenzophenons aus dem Ketochlorid erhalten und aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmelzp. 106,5—107°.

4 g Acetal werden in äußerst wenig trockenem Benzol[2]) gelöst und mit einer Lösung von 3,5 g Phosphorpentachlorid in wenig Benzol versezt, wobei sich die Lösung schwach erwärmt. Bei der Hinzugabe von einer äußerst konzentrierten Lösung von Quecksilberchlorid in trockenem Äther trübt sich die Lösung etwas, färbt sich dann etwas rot,[3]) später violett und rasch fallen gelblichgrüne Kristallnadeln aus. Unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß wird im geschlossenen Apparat dekantiert, mit trockenem, etwas Quecksilberchlorid enthaltendem Äther rasch gewaschen und die Kristalle im Rundkolben selbst, im Vakuum, dann im Exsikkator getrocknet (3,5 g). Nur unter Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln erhält man den äußerst zersetzlichen

---

[1]) Soc. 69, 387; Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 39, 3005; Beilstein III*, 145.

[2]) Hier wurde in möglichst konzentrierten Lösungen gearbeitet, da sonst die Ausbeute an Komplexsalz, das anscheinend in Benzol und Äther leichter löslich ist wie die vorher beschriebenen, äußerst gering war.

[3]) Ich glaube die rötliche Färbung des Lösungsmittels auf Verunreinigungen des Äthers zurückführen zu können, da bei den ersten Versuchen mit anderem Lösungsmittel diese Färbung nicht beobachtet wurde.

Körper unverändert. Die Kristalle zeigen mit konzentrierter Schwefelsäure die schwachgelbe Farbreaktion des Acetals.

### Abspaltung von Chlormethyl in der Wärme.

In dem auf S. 52 beschriebenen Apparat werden 4 g Komplexsalz im Wasserstoffstrom erhitzt. Bei ca. 100° färbt sich die Substanz veilchenblau, und bei weiterem Erhitzen bis ca. 180° fällt die Substanz etwas in sich zusammen, ohne jedoch zu schmelzen und ohne daß sich eine Gasentwicklung bemerkbar macht. In der U-förmigen Vorlage, die mit Ätherkohlensäure gekühlt war, hatte sich eine wasserklare Flüssigkeit abgeschieden, deren Siedepunkt bei —22° ermittelt wurde und die beim Vergasen mit grüngeränderter Flamme brannte; es lag also Chlormethyl vor.

Der im Zersetzungskolben verbliebene bläuliche Rückstand wurde in Methylalkohol, worin er in der Wärme leicht löslich war, aufgenommen und mit Wasser gefällt. Nun wurde ausgeäthert, gut mit Wasser und Kochsalzlösung ausgewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Beim Absaugen im Vakuum bleibt ein hellgelbes Öl zurück, das bald zu Kristallen erstarrt, die mit Methylalkohol angerieben und abfiltriert wurden. Die zurückbleibenden gelbweißen Kristalle schmelzen bei 48° und waren mit Benzophenon identisch. Mischprobe 48°.

### Rückverwandlung in das Acetal.

#### a) Durch Einwirkung von Methylat auf das Komplexsalz

2 g Komplexsalz wurden mit Methylatlösung verrieben und in der üblichen Weise verarbeitet. Der Äther wurde an der Pumpe abdestilliert; es scheiden sich weiße Kristalle ab (0,5 g), die bei ca. 95° schmolzen. Mit Alkohol angerieben, auf Ton abgepreßt und getrocknet, schmolzen sie bei 105° und erwiesen sich mit dem Acetal des Benzophenons identisch. Mischprobe: Schmelzp. 105°.

b) Aus der Benzollösung des Umsetzungsproduktes mit Natriummethylat.

2 g Acetal wurden in Benzol gelöst und in der oben beschriebenen Weise mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid umgesetzt und die Lösung in überschüssiges Natriummethylat gegossen. Die Isolierung des Reaktionsproduktes ist die übliche. Nachdem der Äther im Vakuum abgesaugt, bleiben hellgelbe Kristalle, die mit Methylalkohol angerieben werden. 1,8 g. Schmelzp. 105°.

---

Robert Noske, Borna-Leipzig, Großbetrieb für Dissertationsdruck.

# Lebenslauf.

Ich, Hugo Blankenhorn, bin am 29. Mai 1883 in Müllheim (Baden) als Sohn des protestantischen Gutsbesitzers Dr. phil. Ernst Blankenhorn geboren. In meiner Vaterstadt besuchte ich die Volksschule und die Realschule, in Karlsruhe die Oberrealschule. Nach Absolvierung derselben — Sommer 1903 — genügte ich meiner Militärpflicht und bezog hiernach im Sommer 1904 die Universität Tübingen. Außer an dieser Universität lag ich noch in München, Berlin, Freiburg i. Brg. und Straßburg meinen Studien ob und promovierte an letzterer im Sommer 1913 mit vorliegender Arbeit.